

# **Synthese und Eigenschaften keramischer Neutronenbildplatten auf der Basis von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> und Gd-Verbindungen**

Der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades

**Doktor-Ingenieur**

vorgelegt von

**Diplom-Ingenieur Robert Kolb**

aus Groß-Umstadt

genehmigt vom

Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

Referent:	Prof. Dr. Heinz von Seggern
Korreferent:	Prof. Dr. Hartmut Fuess
Tag der Abgabe:	14. Mai 2003
Tag der mündlichen Prüfung:	08. Juli 2003

Darmstadt 2003

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Neutronen in der Analytik	1
1.2	Neutronenquellen	3
1.3	Neutronendetektoren	4
2	Neutronenbildplatten	6
2.1	Auswahl der Materialien	7
2.1.1	<i>Speicherleuchtstoff</i>	8
2.1.2	<i>Neutronenkonverter</i>	9
2.2	Motivation	11
3	BaFBr:Eu <sup>2+</sup> : Stand der Forschung	14
3.1	Speichermechanismus	15
3.1.1	<i>Elektronen/Loch-Paare</i>	15
3.1.2	<i>Europium/Loch-Komplex und Photostimulierte Lumineszenz</i>	18
3.2	Einfluss des Sauerstoffs	22
3.3	Einfluss nichtstöchiometrischer Zusammensetzungen	25
3.4	Einfluss von Dotierungen	26
3.4.1	<i>Europium</i>	26
3.4.2	<i>Strontium, Calcium</i>	27
4	Experimentelles	29
4.1	Neutronenbestrahlung	29
4.2	Spektroskopie	29
4.2.1	<i>PSL-Aufbau</i>	29
4.2.2	<i>Integrale PSL</i>	31
4.2.3	<i>Thermolumineszenz</i>	32
4.2.4	<i>Varian Spektrometer</i>	33
4.3	Scanner	34
4.4	Methoden zur Materialcharakterisierung	35
4.4.1	<i>Röntgendiffraktometrie</i>	35
4.4.2	<i>Rasterelektronenmikroskopie/Kathodolumineszenz</i>	35
4.4.3	<i>Partikelgrößenbestimmung</i>	36
4.4.4	<i>Thermoanalyse</i>	36
5	Teil I Neue Erkenntnisse über den Speicherleuchtstoff BaFBr:Eu <sup>2+</sup>	38
5.1	Phasendiagramm BaF <sub>2</sub> /BaBr <sub>2</sub>	38
5.2	Synthese und Eigenschaften von Proben aus BaBr <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> und EuBr <sub>3</sub>	42
5.2.1	<i>Unterschiedliche Zusammensetzung der Ausgangspulvermischungen</i>	42
5.2.2	<i>PSL-Spektren und Diffraktogramme</i>	43
5.2.3	<i>Einfluss des Waschprozesses</i>	47

5.2.4	Synthese und Eigenschaften von Proben aus $\text{NH}_4\text{Br}$ und $\text{BaF}_2$	49
5.3	Modifiziertes Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften	51
5.4	Korrelation zwischen H- und $\text{V}_\text{K}$ -Zentren	55
6	Teil II Synthese keramischer NIPs	59
6.1	Synthese von Keramiken	59
6.2	Voruntersuchungen	62
6.2.1	Pulvereigenschaften	62
6.2.2	Grünkörpersynthese	63
6.2.3	Konvertermaterialien	65
6.2.4	Schlussfolgerungen	67
6.3	Herstellung keramischer NIPs mit Hilfe eines organischen Binders	67
6.3.1	Grünkörpersynthese	67
6.3.2	Optimierung der Sinterparameter	69
6.3.3	Optimierung der Zusammensetzung	73
6.3.4	Effektive Dicke	77
6.4	Herstellung keramischer NIPs durch Grünkörpersynthese mit einer Heiß- presse	78
6.4.1	Optimierung der Parameter zur Grünkörpersynthese	79
6.4.2	PSL als Funktion der Zusammensetzung und effektive Dicke	81
6.5	Speichermechanismus in keramischen NIPs	83
6.5.1	Fallenstabilisierung in Folien- und keramischen Bildplatten	83
6.5.2	Fallencharakterisierung in keramischen NIPs	86
6.5.3	Modell zur Beschreibung des Speichermechanismus in keramischen NIPs	89
6.6	Vergleich einer keramischen NIP mit einer kommerziellen NIP	93
6.6.1	Einfluss des organischen Binders	94
6.7	Synthese eines Prototyps	96
6.7.1	Auflösung	97
6.7.2	Detective Quantum Efficiency	103
6.8	Stimulation einer NIP mit einem Rasterelektronenmikroskop	106
6.8.1	PSL nach Elektronenbeschuss	108
7	Zusammenfassung und Ausblick	111
7.1	Teil I	111
7.2	Teil II	112
8	Literaturverzeichnis	114

## Verwendete Abkürzungen, Größen und Symbole

$\alpha$	Defektgröße	[Å]
$\lambda$	Wellenlänge	[nm]
$\beta$	Heizrate	[K s <sup>-1</sup> ]
$\omega$	Halbwertsbreite	[cm]
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\nu$	Attempt to escape frequency	[s <sup>-1</sup> ]
$\sigma_a$	Absorptionsquerschnitt für Röntgenquanten	[barn]
$\sigma_{an}$	Absorptionsquerschnitt für Neutronen	[barn]
$\alpha_i$	Volumenanteil der Komponente i	[%]
$\sigma_i$	Absorptionskoeffizient der Komponente i	[cm <sup>-1</sup> ]
$\sigma_{in}$	Standardabweichung des Eingangssignals	
$\Delta m$	Massenänderung	[g]
$\Delta n_{H_2O}$	Anzahl der Wassermoleküle	[mol]
$\sigma_{out}$	Standardabweichung des Messsignals	
$\sigma_{s\ coh}$	Streuquerschnitt für Röntgenquanten	[barn]
$\sigma_{sn}$	Streuquerschnitt für Neutronen	[barn]
$\mu_K$	Kernmagneton	$5,05 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
$\mu_N$	Magnetisches Moment des Neutrons	$9,75 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
A	Fläche der Kurve	[cm <sup>2</sup> ]
a	Gitterkonstante	[Å]
a	Eindringtiefe Konversionselektronen	
a	Fitparameter	
b	Gitterkonstante	[Å]
b	Eindringtiefe des Laserlichts	
b	Fitparameter	
c	Gitterkonstante	[Å]
d	Partikeldurchmesser	[mm]
DDTA	Differenzierte Differential Thermoanalyse	
DQE	Detective Quantum Efficiency	[%]
DTA	Differential Thermoanalyse	
DTG	Differential Thermogravimetrie	
E	Energie	[eV]
ESS	European Spallation Source	

$E_t$	Aktivierungsenergie	[eV]
$f$	Brennweite der Abbildungslinse	[mm]
FFT	Fast Fouriertransformation	
FRM II	Forschungsreaktor München II	
FT	Fouriertransformation	
FZ-Jülich	Forschungszentrum Jülich	
$\hbar$	Plancksche Konstante	$1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
HMI	Hahn Meitner Institut	
$I_{in}$	Erwartungswert des Eingangssignals	
$I_{out}$	Erwartungswert des Messsignals	
LED	Light Emitting Diode	
LSF	Line Spread Function	
$M_{H_2O}$	Molmasse $H_2O$	18 [g/mol]
MSGC	Microstrip Gas Counters	
MTF	Modulation Transfer Function	
MWPC	Multiwire Proportional Counters	
$n$	Anzahl der Neutronen	
$N$	Integrationskonstante	
NIP	Neutron Image Plate	
PSL	Photostimulierte Lumineszenz	
PVB	Poly Vinyl Butyrol	
$R_0$	Radius der Beugungsringe	[mm]
REM	Rasterelektronenmikroskop	
$s$	Elektronenspin	
SE	Sekundär Elektronen	
$T$	Temperatur	[K]
TGA	Thermogravimetrie Analyse	
$t_N$	Tiefe	[cm]
$x_0$	X-Achsenverschiebung	[cm]
$y_0$	Y-Achsenverschiebung	[cm]



# 1 Einleitung

## 1.1 Neutronen in der Analytik

Seit Ihrer Entdeckung im Jahre 1932 durch J. Chadwick sind Neutronen aus der Analytik nicht mehr wegzudenken. Sie stehen in einem Wellenlängenbereich zwischen 0,3 und 20 Å zur Verfügung. Dieser Bereich liegt in der Größenordnung der Netzebenenabstände im Festkörper, so dass deren strukturelle Untersuchung ermöglicht wird. Der spektrale Bereich und damit auch die analytische Methodik ähnelt der Röntgenstrahlung. Neutronen werden jedoch nicht wie die Röntgenquanten an der Elektronenhülle gestreut, sondern am Atomkern. Dies ist eine Folge der geringen Ladung der Neutronen, die ca. 20 Größenordnungen kleiner ist als die der Elementarladung. Im Vergleich zum Elektron erscheinen sie demzufolge elektrisch neutral und können die Elektronenhülle der Atomkerne ungehindert passieren. Beugungsbilder entstehen also durch Interferenz der am Kern gestreuten Neutronen, womit die Neutronenbeugung eine Methode zur Bestimmung der Kernverteilung darstellt. Ein generelles Maß für die Stärke der Wechselwirkung von Neutronen mit Materie ist durch die Streu- und Absorptionsquerschnitte gegeben. Im Fall von Röntgenstrahlen sind diese proportional zur Anzahl der Elektronen. Leichte Elemente sind in Folge dessen annähernd transparent für Röntgenstrahlen und verschließen sich somit der Röntgenanalytik. Für Neutronen hängt der Streu- und Absorptionsquerschnitt außer von der Energie der Neutronen von der Kernstruktur ab. Benachbarte Elemente (z.B. H und He) oder sogar Isotope (z.B.  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$ ) können daher im Gegensatz zur Röntgenbeugung stark unterschiedliche Streuquerschnitte aufweisen und somit analytisch unterschieden werden. In Tab. 1 sind die Streu- und Absorptionsquerschnitte einiger Elemente für Neutronen- und Röntgenstrahlung gegenübergestellt. Aus dieser Tabelle kann man weiterhin entnehmen, dass Aluminium Neutronen nur in geringem Maß absorbiert. Da Aluminium ein gängiges Material zur Herstellung von Kryostaten, Gehäusen oder Druckkammern ist, muss deshalb häufig keine aufwendige Optik genutzt werden, um die Neutronen auf die Probe zu leiten. Die Untersuchung magnetischer Eigenschaften stellt ein weiteres Feld in der Neutronenanalytik dar. Durch den Spin des Neutrons, der mit  $s=\hbar/2$  dem von Elektronen und Protonen entspricht, ergibt sich ein magnetisches Moment ( $\mu_N = -1,913 \mu_K$ ), das in einer Wechselwirkung von polarisierten Neutronen mit

magnetisierten Proben resultiert. Diese Eigenschaften eröffnen der Neutronenbeugung einzigartige Möglichkeiten in der Analytik.

Tab. 1. Vergleich von Streu- und Absorptionsquerschnitten einiger Elemente für Neutronen-[NEU92] und Röntgenstrahlung [XCO03].

Element	Vorkommen [% nat]	Neutronen [ $\lambda=1,08\text{\AA}$ ]		Röntgen [ $\lambda=1,54\text{\AA}$ ]	
		$\sigma_{\text{Sn}}$ [barn]	$\sigma_{\text{an}}$ [barn]	$\sigma_{\text{S,coh}}$ [barn]	$\sigma_{\text{a}}$ [barn]
$^1\text{H}$	99,985	82,03	0,33	0,0577	0,65
$^2\text{H}$	0,015	7,64	0,0005		
$^4\text{He}$	99,99986	6,00	5333	0,531	1,89
$^3\text{He}$	0,00014	1,34	0		
$^7\text{Li}$	92,5	1,40	0,0454	1,11	5,44
$^6\text{Li}$	7,5	0,97	940		
$^{10}\text{B}$	20	3,10	3855	2,71	3,81
$^{12}\text{C}$	98,9	5,56	0,003	4,02	8,2
$^{\text{nat}}\text{Al}$	100	1,503	0,231	31,1	2040
$^{\text{nat}}\text{Cd}$	100	6,50	2520	571	3840
$^{113}\text{Cd}$	12,2	12,40	20600		
$^{\text{nat}}\text{Gd}$	100	180,00	49700	1100	97500
$^{157}\text{Gd}$	24,8	1044,00	259000		

Aussagen über die Kerndichteverteilung im Festkörper als Basis für die Struktur-  
aufklärung lassen sich ausschließlich mit Hilfe der Neutronenbeugung treffen. Die  
Strukturbestimmung von organischen Verbindungen, die aufgrund der geringen  
Elektronendichten der beteiligten Substanzen mit Röntgenbeugung nur schwer zu-  
gänglich ist, wird durch die hohen Wirkungsquerschnitte für Neutronen ermöglicht.  
Hinzu kommen die Analyse von Wasserstofflagen im Festkörper, magnetische  
Strukturbestimmungen sowie die Analyse von Phononen. Allerdings ist die Ge-  
winnung von Neutronen sehr aufwendig, so dass man in der Anwendung auf wenige  
Großforschungseinrichtungen beschränkt ist.



## 1.2 Neutronenquellen

Außer Radium-Beryllium-, oder Polonium-Beryllium-Quellen, die aufgrund ihres natürlichen Zerfalls Neutronen aussenden, gibt es prinzipiell zwei Arten von Neutronenquellen: Kernreaktoren und Spallationsquellen.

Kernreaktoren nutzen die beim natürlichen Zerfall schwerer, instabiler Elemente freiwerdenden Neutronen zur Initiierung einer Kettenreaktion. Üblicherweise wird zur Initiierung  $^{235}\text{U}$  verwendet. Bei der Spaltung werden primär hochenergetische Neutronen frei, deren Energien zu hoch sind um direkt weitere Urankerne spalten zu können. Die Kettenreaktion kann demnach nur erhalten werden, wenn die Neutronen moderiert werden, so dass ein maximaler Wirkungsquerschnitt für die Urankerne erreicht wird. Je nach Reaktortyp wird dies durch Wasser oder Kohlenstoff ermöglicht.

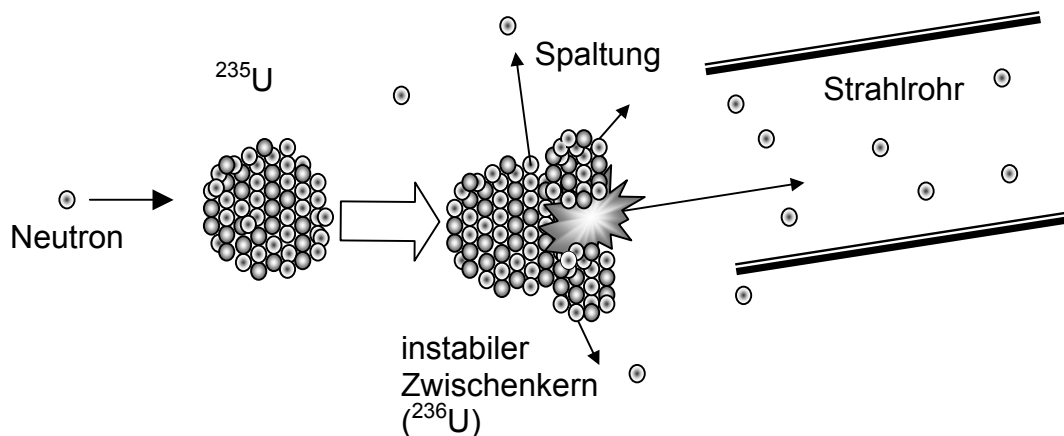


Abb. 1. Prinzip der Kernspaltung.

Bei Spallationsquellen werden Neutronen durch Beschuss eines Targetnuklides (z.B. Blei) mit einem beschleunigten Teilchenstrahl (Protonen) erzeugt. Das bestrahlte Nuklid wird angeregt und zerplatzt (Spallation). Als Spaltprodukt bei dieser Reaktion werden Neutronen frei. Diese Methode hat gegenüber der Kernreaktion den Vorteil, dass um einen Faktor 10 höhere Neutronenflüsse erreicht werden können. Außerdem sendet das Target nur Neutronen aus, solange es vom Teilchenstrahl getroffen wird, die Reaktion stoppt unmittelbar nach Abschalten des Teilchenstrahls.

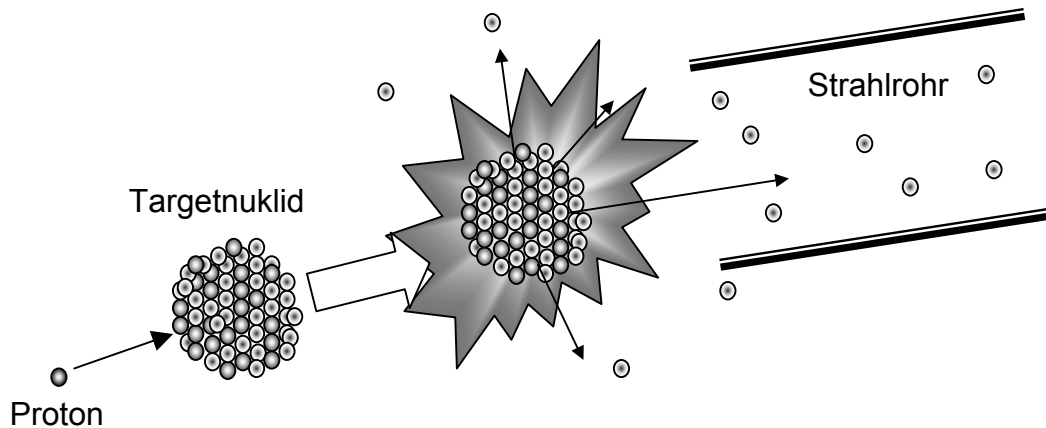


Abb. 2. Funktionsweise einer Spallationsquelle.

### 1.3 Neutronendetektoren

Mit der Entwicklung leistungsfähigerer Reaktoren wie dem FRM II in München oder von Spallationsquellen wie der ESS besteht hinsichtlich der Konstruktion und Verbesserung von Mess- und Analysesystemen starker Innovationsbedarf. So wurden in den letzten Jahren eine ganze Reihe verschiedener Detektoren neu- und weiterentwickelt, wobei das jeweilige Design für eine ganz bestimmte Anwendung optimiert wurde [PEU00].

Activation Detectors basieren auf der Aktivierung verschiedener Elemente durch Neutronenabsorption. Die Analyse des Abklingverhaltens des aktivierten Elements beim Übergang in den Grundzustand lässt auf die aufgebrachte Neutronendosis schließen. Durch die Nutzung von Jod in der Verbindung NaI(Tl) konnte ein Detektor entwickelt werden, mit dem es gelang, kleinste Flüsse bis zu  $1000 \text{ n/cm}^2$  nachzuweisen [ANT95].

Für time-of-flight-Experimente werden Detektoren benötigt, die eine sehr kurze Ansprech- und Totzeit haben. Hier bieten sich Zählrohre an, die aus mit  $^3\text{He}$  gefüllten Röhren bestehen. In deren Mitte befindet sich eine Elektrode an welcher eine Hochspannung anliegt. Trifft ein einfallendes Neutron auf einen  $^3\text{He}$ -Kern findet eine Kernreaktion statt. Dabei wird der  $^3\text{He}$ -Kern unter Aussendung eines Protons in Tritium umgewandelt (s.Tab. 3 auf Seite 9). Das emittierte Proton erzeugt einen Spannungsimpuls an der Elektrode, der als Nachweis des aufgetroffenen Neutrons gemessen wird. Diese Zählrohre können Ereignisse nachweisen, die zeitlich näher als 10ns zusammen liegen. Die Entwicklung tendiert dazu, diese Zählrohre zu miniaturisieren (microstrip gas counters MSGC), so dass örtliche Auflösungen unter 1cm erreicht

werden können. Alternativ werden zweidimensional ortsauflösende Detektorsysteme entwickelt (multiwire proportional counters MWPC), die einen Bereich von  $0.25\text{m}^2$  bei einer Auflösung von  $0.5\text{mm}$  erfassen können [KNO97]. Dazu werden mehrere Elektroden als Gitter übereinandergelegt, so dass die an den Enden auftretenden Spannungsimpulse einem Knotenpunkt des Gitters zugeordnet werden können.

Solche großflächigen Detektoren werden besonders in der Diffraktometrie und der Radiographie benötigt. Allerdings konkurrieren in diesem Bereich Neutronenbildplatten (engl. Neutron Image Plates (NIP)) mit den MWPCs und zeigen in einigen Punkten deutlich bessere Eigenschaften. In Bezug auf die Detektorfläche, die bei NIPs Größen bis zu  $1000\text{ cm}^2$  bei einer lateralen Auflösung unter  $100\mu\text{m}$  erreichen kann, gibt es momentan kein mit den NIPs vergleichbares Detektorsystem.

## 2 Neutronenbildplatten

Die Funktionsweise einer NIP basiert auf der bereits etablierten Technik von Speicherleuchtstoffen. In diesen Speicherleuchtstoffen werden durch Bestrahlung Defekte erzeugt, die bei Raumtemperatur stabil sind und deren Verteilung ein latentes Bild der aufgebrachten Strahlung bildet. Der Defektbildungsmechanismus kann je nach Speicherleuchtstoff durch elektromagnetische Strahlung wie Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung als auch durch Partikelstrahlung wie  $\alpha$ -Strahlung oder Elektronenstrahlung initiiert werden. Durch optische Stimulation können diese Defekte wieder in den Ausgangszustand gelangen, wobei sie einen zudotierten Leuchtstoff resonant anregen. Dieser Vorgang wird auch als photostimulierte Lumineszenz (PSL) bezeichnet. Dabei emittiert der Leuchtstoff Licht mit einer Wellenlänge, die sich von der Wellenlänge des Stimulationslichts unterscheidet. Durch wellenlängenspezifische Detektion wird die emittierte Strahlung des Leuchtstoffs von dem Anregungslicht getrennt. Eine orts aufgelöste Abtastung der Bildplatte durch die Ausleseoptik liefert das Bild der aufgebrachten Strahlung. Nach dem Auslesevorgang wird die Bildplatte mit Licht bestrahlt, so dass alle eventuell noch vorhandenen Defekte gelöscht werden und die Bildplatte erneut für Aufnahmen zur Verfügung steht [s.Abb. 3]..

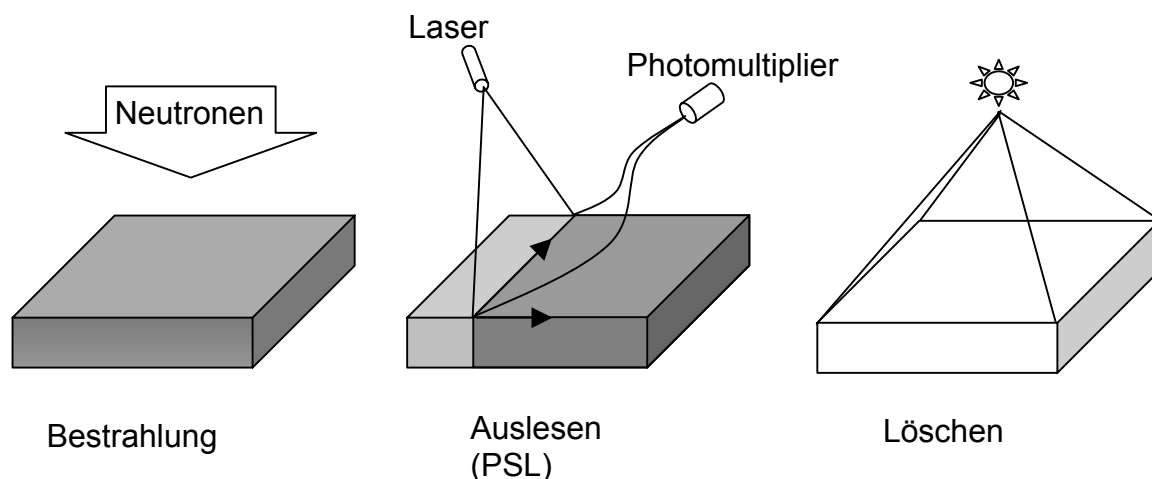


Abb. 3. Funktionsweise einer Neutronenbildplatte.

Die Sensibilisierung für Neutronen erfolgt durch ein Konvertermaterial. Auftreffende Neutronen werden von dem Konverter absorbiert und regen dessen Kerne an. Beim

Übergang in den Grundzustand werden Konversionselektronen emittiert, die geeignet sind die Defektbildung des Speicherleuchtstoffs zu initiieren. Kommerzielle NIPs bestehen daher aus einem Pulvergemisch aus Speicherleuchtstoff und Neutronenkonverter, die beide in einen organischen Binder eingebettet und auf einer Trägerfolie aufgebracht sind

## 2.1 Auswahl der Materialien

Durch die unterschiedlichen Prozesse, die zur Bildgewinnung führen, ergeben sich einige Kriterien für die Auswahl geeigneter Materialien zur Konstruktion von NIPs:

- **Neutronensensitivität**

Das wichtigste Kriterium ist die Fähigkeit der verwendeten Materialien, Neutronen zu absorbieren und in stabile, stimulierbare Defekte umzuwandeln. Die Schlüsselrolle übernimmt hierbei der Konverter. Um alle auftreffenden Neutronen umzuwandeln, sollte er einen möglichst hohen Neutronenabsorptionsquerschnitt aufweisen. Mit steigendem Absorptionsquerschnitt kann der Volumenanteil des Konverters, der nach der Neutronenabsorption als inaktive Fremdphase vorliegt, minimiert und so die Effektivität der Bildplatte gesteigert werden.

- **Emissionswellenlänge und Dauer des Übergangs**

Die Wellenlänge des vom Speicherleuchtstoff emittierten Lichts wird mit Hilfe von Photodioden oder Photomultipliern detektiert. Daher sollte die Wellenlänge in einem für diese Geräte geeigneten Bereich von 350-800nm liegen. Die Lebensdauer des optischen Übergangs limitiert die Auslesezeit der Bildplatten. Um auch bei größeren Bildplatten akzeptable Auslesezeiten zu erreichen, sollte die Lebensdauer kleiner als 1µs sein.

- **Stimulationswellenlänge**

Das zum Auslesen verwendete Licht trägt wesentlich zur Effektivität des Ausleseprozesses bei. Je intensiver die Lichtquelle ist, desto größer ist die Zahl der pro Zeitintervall auslesbaren Defektzentren und entsprechend besser ist das Signal/Rausch-Verhältnis. Der Strahldurchmesser des Ausleselichts bestimmt gleichzeitig die pro Fläche auslesbaren Farbzentren. Je kleiner der Strahldurchmesser ist, desto höher ist die Auflösung, da pro Fläche eine höhere Anzahl von Pixeln ausgelesen werden kann. Als Lichtquelle eignen sich daher Laser besonders gut, da sie einen sehr intensiven und gut fokussierbaren Lichtstrahl

emittieren. HeNe Laser beispielsweise emittieren Licht mit einer Wellenlänge von 633nm und sind die preisgünstigsten verfügbaren Geräte. Leuchtstoffe, deren Anregungswellenlängen in diesem Bereich liegen, sind demzufolge zu favorisieren.

- ***Gammasensitivität***

Da Gammastrahlung stets als Begleitstrahlung der Neutronen auftritt und ebenfalls den Detektionsmechanismus der NIPs aktivieren kann, trägt diese zu einem ungewünschten Untergrund bei. Eine geringe Gammaempfindlichkeit der ausgewählten Materialien ist deshalb von Vorteil. Diesbezüglich soll auf eine andere aktuelle Forschungsarbeit verwiesen werden [SCH03], die sich speziell mit der Entwicklung gammainsensitiver Image Plate Systeme beschäftigt.

### ***2.1.1 Speicherleuchtstoff***

Als Speicherleuchtstoffe haben sich hauptsächlich Alkali- und Erdalkalihalogenide etabliert, die sich durch geringe Defektbildungsenergien auszeichnen. Ein Maß für die Bildung von Defekten in Speicherleuchtstoffen ist die Konversionseffizienz. Sie gibt an, wie effektiv Defekte gebildet werden können. Aussagen über die Qualität von Speicherleuchtstoffen lassen sich jedoch nur treffen, wenn zusätzlich die Stimulationseffizienz mit einbezogen wird. Diese gibt an wie effektiv die gebildeten Defekte anschließend wieder ausgelesen werden können. Das Produkt von Konversionseffizienz und Stimulationseffizienz bestimmt somit die Qualität eines Speicherleuchtstoffs.

Tab. 2. Vergleich der ausleserelevanten Eigenschaften einiger Speicherleuchtstoffe.

Speicherleuchtstoff	Anregungswellenlänge [nm]	Emissionswellenlänge [nm]	Konversionseffizienz [pJ/mm <sup>2</sup> /mR]	Stimulationseffizienz [μJ/mm <sup>2</sup> ]	Lebensdauer des optischen Übergangs [ns]
BaFBr:Eu <sup>2+</sup>	600 [SEG89]	390 [SEG89]	20,4 [SEG89]	15,7 [SCH01]	750 [SEG99]
RbBr:Ti <sup>+</sup>	700 [SEG89]	370 [SEG89]	15 [SEG89]		350 [SEG99]
RbBr:Ga <sup>+</sup>	670 [SCH01]	550 [SCH01]	5,6 [SCH01]	3,9 [SCH01]	
CsBr:In <sup>+</sup>	680 [SCH01]		3,0 [SCH01]	23,0 [SCH01]	
CsBr:Ga <sup>+</sup>	640 [SCH01]	515 [SCH01]	5,4 [SCH01]	4,3 [SCH01]	

In Tab. 2 sind einige Speicherleuchtstoffe, deren Konversionskoeffizienten, Stimulationseffizienten, Anregungs- und Emissionswellenlängen sowie die Lebensdauer der optischen Übergänge aufgelistet [SCH01,SEG89]. Die mit Abstand beste Konversionseffizienz erreicht europiumdotiertes Bariumfluorobromid ( $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ ). Das Maximum des Anregungsspektrums liegt in der Nähe der Emissionslinie des HeNe-Lasers. Durch den Einbau von Fremdatomen ist eine weitere Verschiebung des Maximums in Richtung größerer Wellenlängen möglich (s.Kap. 3.4.2). Der optische Übergang beim Auslesen befindet sich mit einer Emissionswellenlänge von 390 nm in einem für Photomultiplier oder Photodioden günstigen Bereich und die Lebensdauer ist mit 750ns ebenfalls in einem geeigneten Bereich. Die Kombination dieser Eigenschaften macht  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  zu einem der erfolgreichsten und am besten untersuchten Speicherleuchtstoffe. Dennoch sind einige Prozesse wie z.B. der Speicher- und Auslesemechanismus noch nicht vollständig geklärt und somit Bestandteil aktueller Forschungsarbeiten.

### 2.1.2 Neutronenkonverter

Für eine optimale Kombination von Konverter und Speicherleuchtstoff müssen die Art der Konversionsstrahlung, der Absorptionsquerschnitt sowie die optischen Eigenschaften des Konverters mit den Eigenschaften des Speicherleuchtstoffs harmonisieren. Treffen Neutronen auf den Konverter, können durch Einfangreaktionen sowohl  $\gamma$ -Strahlen ( $n,\gamma$ ) als auch Partikelstrahlungen wie Protonen ( $n,p$ ) oder  $\alpha$ -Teilchen ( $n,\alpha$ ) entstehen. Weiterhin kann es auch zur Kernspaltung kommen ( $n,\text{fission}$ ).

Tab. 3. Neutroneneinfangreaktionen einiger als Detektormaterial in Frage kommender Elemente.

Element	Konversionsprodukte und deren Energien	Absorptionsquerschnitt [barn]
$^3\text{He} + ^1_0\text{n}$	$\rightarrow ^3\text{H} (0,57\text{MeV}) + ^1_1\text{p} (0,2\text{MeV})$	5333
$^6\text{Li} + ^1_0\text{n}$	$\rightarrow ^3\text{H} (2,74\text{MeV}) + ^4_2\text{He} (2,05\text{MeV})$	940
$^{10}\text{B} + ^1_0\text{n}$	$\rightarrow ^7\text{Li}(0,83\text{MeV}) + ^4_2\text{He} (1,47\text{MeV})$	3855
$^{155}\text{Gd} + ^1_0\text{n}$	$\rightarrow ^{156}\text{Gd}^*$	61100
	$\rightarrow ^{156}\text{Gd} + (\gamma + \text{Konversionselektronen}; 7,9 \text{ MeV})$	
$^{157}\text{Gd} + ^1_0\text{n}$	$\rightarrow ^{158}\text{Gd}^*$	259000
	$\rightarrow ^{156}\text{Gd} + (\gamma + \text{Konversionselektronen}; 8,5 \text{ MeV})$	

In Tab. 3 sind einige Beispiele verschiedener Einfangreaktionen für Elemente mit hohen Absorptionsquerschnitten dargestellt. Gadolinium weist den höchsten Absorptionsquerschnitt der im Periodensystem vorkommenden Elemente auf und würde sich demnach am besten als Konvertermaterial eignen. Betrachtet man die Einfangreaktion von Gadolinium, so stellt man fest, dass außer hochenergetischer  $\gamma$ -Strahlung auch Konversionselektronen in Form einer Elektronenkaskade emittiert werden [GRE78,GRO62]. Die Energie der  $\gamma$ -Strahlung, die beim Übergang in den niedrigsten angeregten Zustand frei wird, liegt im Bereich  $>200\text{keV}$ .  $\gamma$ -Strahlen dieser Energie würden erst nach einer im Vergleich zur Eindringtiefe des Ausleselichtes sehr großen Strecke vollständig absorbiert werden. Die Defektbildung außerhalb dieser Eindringtiefe liefert dann keinen Beitrag zur Bildgewinnung, so dass hochenergetische  $\gamma$ -Strahlung bei der Defektbildung vernachlässigt werden kann. Für die Initiierung des Speichermechanismus kommen also nur Konversionselektronen in Frage und beim Übergang der niedrigsten angeregten Zustände emittierte Gammastrahlen.

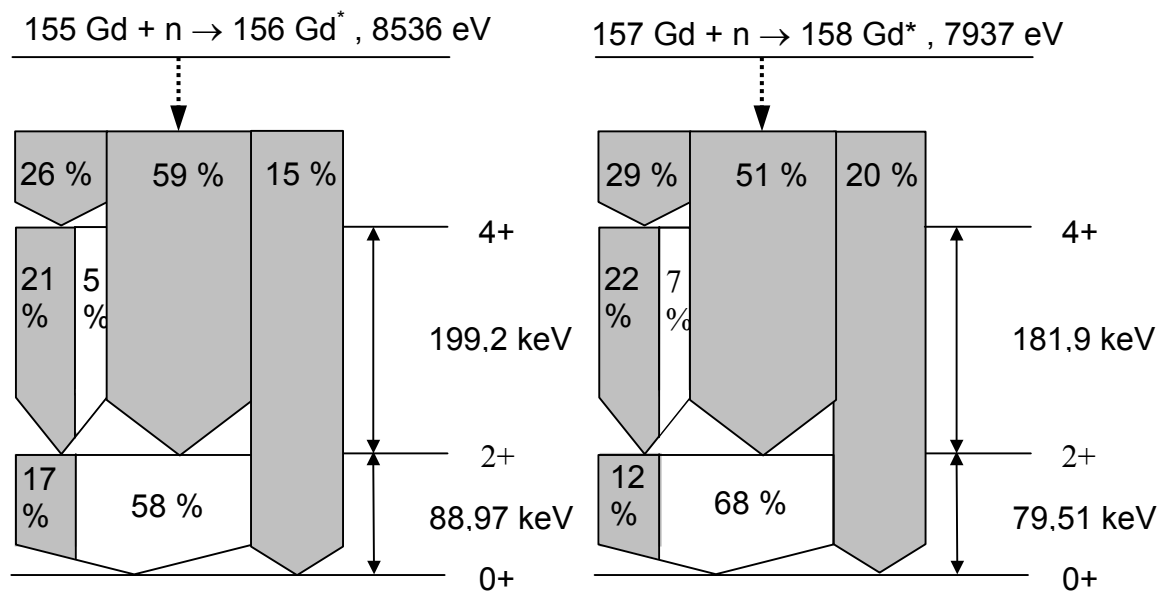


Abb. 4. Vereinfachtes Schema der freiwerdenden Strahlung von Gadolinium für die beiden niedrigsten angeregten Zustände von  $^{157}\text{Gd}$  und  $^{155}\text{Gd}$  nach Neutroneneinfang [RAU96]. Die dunklen Flächen entsprechen  $\gamma$ -Strahlung und die weißen Flächen Konversionselektronen.

In Abb. 4 sind diese Übergänge schematisch dargestellt. Gadolinium ist somit nicht nur durch seinen hohen Absorptionsquerschnitt, sondern auch durch die entstehende Konversionsstrahlung ein hervorragender Kandidat als Konvertermaterial und wird



auch in kommerziellen NIPs eingesetzt. Reines Gadolinium (Gd) ist jedoch als Konverter ungeeignet, da es das beim Ausleseprozess emittierte Licht absorbiert. Daher greift man auf transparente Gd-Verbindungen wie Gadoliniumoxid ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), Gadoliniumfluorid ( $\text{GdF}_3$ ) oder Gadoliniumbromid ( $\text{GdBr}_3$ ) zurück, die in Form weißer Pulver vorliegen.

## 2.2 Motivation

Von den in Kap.2.1 diskutierten Materialien ist die Speicherleuchtstoff/Konverter-Kombination Gadolinium/BaFBr:Eu<sup>2+</sup> am besten zur Herstellung einer NIP geeignet. Die ersten NIPs bestanden daher aus einer Gadoliniumfolie mit einer dahinterliegenden Bildplatte aus BaFBr:Eu<sup>2+</sup> (Abb. 5). Diese NIPs hatten jedoch nicht nur den Nachteil, dass zum Auslesen die Gd-Folie entfernt werden musste, auch das effektiv nutzbare Auslesevolumen war auf die Reichweite der Konversionselektronen beschränkt. Da diese etwa um den Faktor 5-10 geringer ist als die Eindringtiefe des Ausleselichtes [THO97,THOa97], wurde ein großer Teil des auslesbaren Volumens nicht genutzt. Weiterhin musste man einen Verlust der Auflösung hinnehmen, da die Neutronen auf Ihrem Weg zur Konverterfolie am organischen Binder stark gestreut wurden.

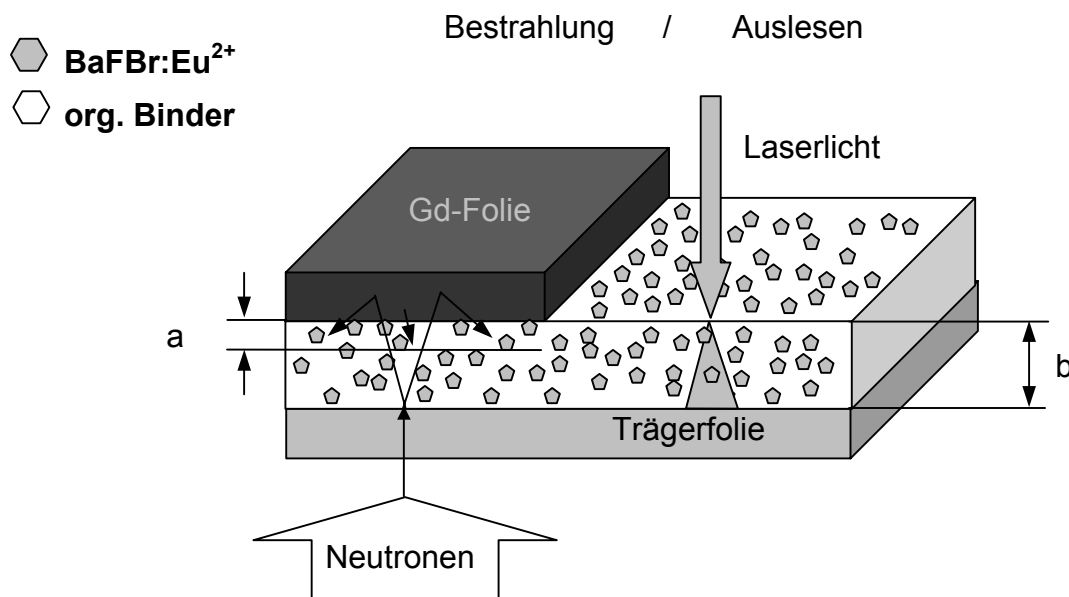


Abb. 5. NIP aus Gd-Folie in Kombination mit BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. a = Eindringtiefe der Konversionselektronen, b = Eindringtiefe des Ausleselichtes [RAU92].

Durch Einbettung von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und BaFBr:Eu<sup>2+</sup> in den organischen Binder konnte auf eine Gd-Folie als Konverter verzichtet werden. Dadurch konnte die Strecke, die die

Neutronen in der organischen Bindschicht zurücklegen müssen, bis sie auf den Konverter treffen, reduziert werden (Abb. 6).

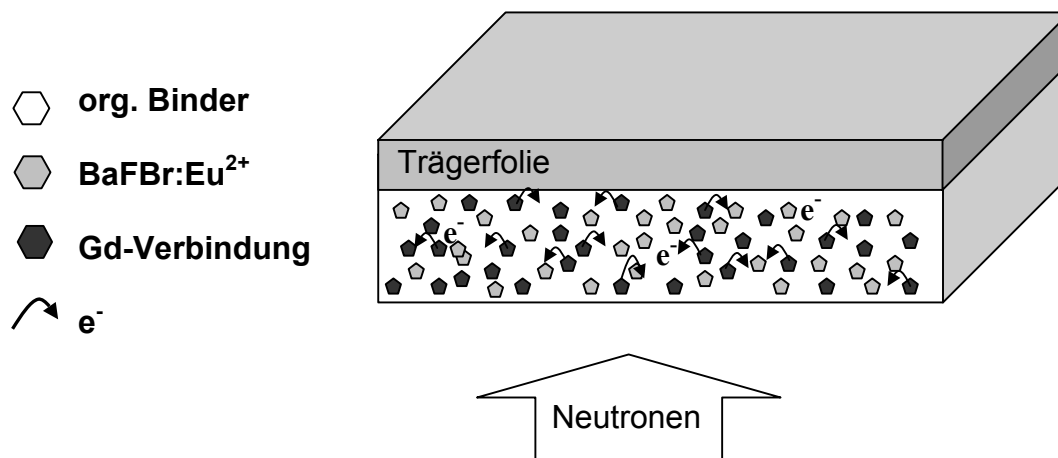


Abb. 6. NIP bestehend aus Pulvermischung ( $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{BaFBr:Eu}^{2+}$ ) eingebettet in einem organischen Binder.

Das Auslesevolumen ist somit nicht mehr auf die Reichweite der Konversionselektronen beschränkt, sondern wird durch den Konvertergehalt bestimmt. Weiterhin wird der zur Verringerung der Auflösung führende Effekt der Streuung an der Organikschicht reduziert. Im Vergleich zum Folienprinzip konnte die Effizienz so um den Faktor drei und die laterale Auflösung von ca.  $60\mu\text{m}$  auf  $25\mu\text{m}$  verbessert werden [BÜC93]. Der Volumenanteil des organischen Binders beträgt in kommerziellen NIPs ca. 20Vol%. Sollte es gelingen eine NIP herzustellen, die lediglich aus Konverter und Speicherleuchtstoff besteht (Abb. 7), ist eine weitere Verbesserung der Auflösung sowie der Effizienz zu erwarten.

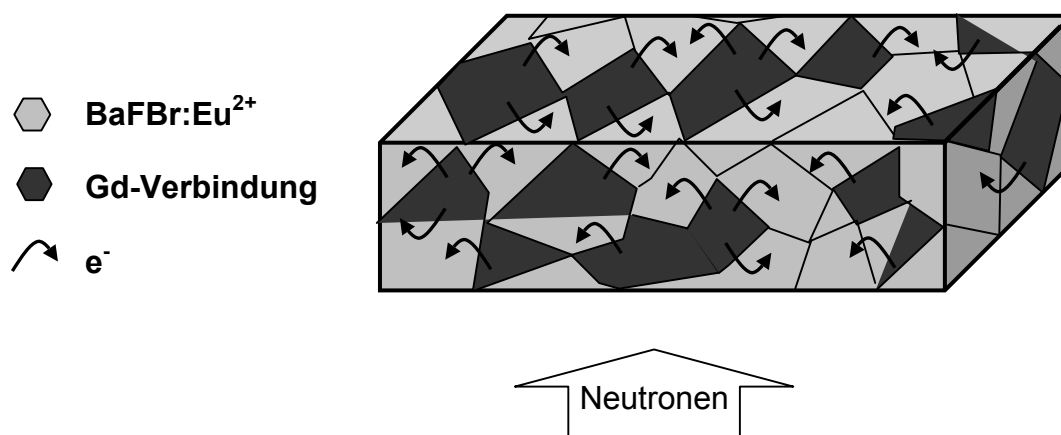


Abb. 7. Aufbau einer keramischen NIP ohne Binderanteil.

Die im folgenden präsentierten Ergebnisse beschreiben einen Syntheseweg für keramische NIPs, sowie die dadurch erreichbaren Verbesserungen in Bezug auf Auflösung und Effizienz. Während dieser Arbeit galt es nicht nur den Syntheseweg zu optimieren und geeignete Parameter zur Herstellung von Keramiken zu finden, sondern auch die im BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ablaufenden Prozesse während des Speichervorgangs zu untersuchen. Die Arbeit gliedert sich daher in zwei Teile. Teil I befasst sich mit der Analyse des Speicherleuchtstoffs BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Die hierbei gesammelten Ergebnisse ermöglichten eine Optimierung des Synthesewegs für BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Die gefundene Korrelation zwischen Syntheseparameter und optischen Eigenschaften führte zu einer Verfeinerung des bestehenden Modells des Speichermechanismus. In Teil II konnte auf die im ersten Teil gewonnenen Ergebnisse zurückgegriffen werden, um geeignete Ausgangssubstanzen zur Synthese keramischer NIPs herzustellen. Die Korrelation zwischen Zusammensetzung und Effektivität der NIPs konnte mit einem in dieser Arbeit entwickelten Modell verglichen und bestätigt werden. An einer unter optimalen Syntheseparametern hergestellten Bildplatte der Größe 40x50 mm erfolgte eine Analyse der Auflösung und der Effizienz.

### 3 BaFBr:Eu<sup>2+</sup>: Stand der Forschung

Die optischen Eigenschaften eines Speicherleuchtstoffs hängen stark von seiner Gitterstruktur und Symmetrie ab. Im Fall des BaFBr:Eu<sup>2+</sup> liegt eine tetragonale Matlockitstruktur der Raumgruppe P4/nmm vor [BEC79, BER77]. Charakteristisches Merkmal dieser Struktur ist die, in Abb. 8 dargestellte, schichtweise Anordnung der Atomlagen der Reihenfolge: X-M-Y-Y-M mit X=F<sup>-</sup>, M=Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> und Y=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> [KAL97]. In Folge der unterschiedlichen Gitterkonstanten  $a=b=4.5\text{\AA}$  sowie  $c=7.43\text{\AA}$  ergeben sich unterschiedliche optische Eigenschaften entlang der jeweiligen Achse (s. Kap. 3.1.2). Zusätzlich sind in Abb. 8 die Einheitszellen der Ausgangssubstanzen BaF<sub>2</sub> sowie BaBr<sub>2</sub> dargestellt (Strukturdaten s.Tab. 6, S.41). Die entscheidende Eigenschaft für die Bildung von Defekten in diesen Materialien ist die niedrige Defektbildungsenergie. Diese führt dazu, dass im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> PSL bereits unter UV-Bestrahlung bei einer Energie von 6,7eV beobachtet wurde [RÜT90]. Der Mechanismus, der zur Ausbildung und Stabilisierung solcher Defekte führt, wird noch kontrovers diskutiert. Im Folgenden sollen daher aktuelle Forschungsergebnisse und deren Interpretation dargestellt werden.

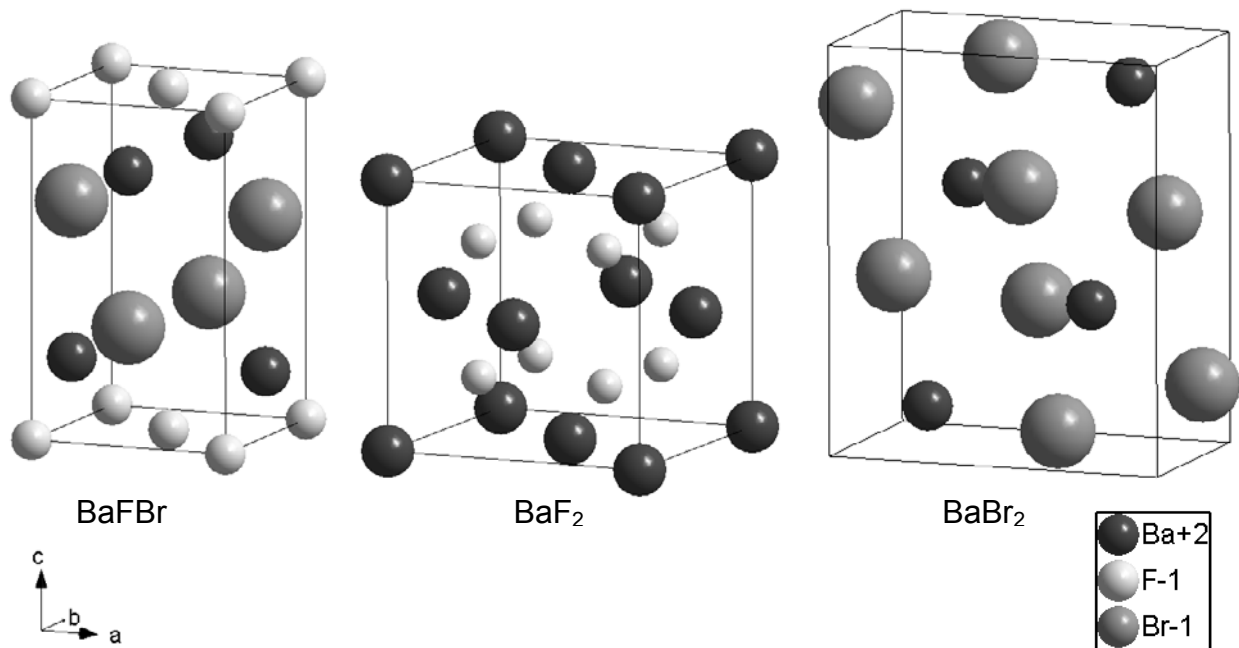


Abb. 8. Einheitszellen von BaFBr, BaF<sub>2</sub> und BaBr<sub>2</sub>.

Wesentliche physikalische Kenndaten des BaFBr:Eu<sup>2+</sup> sind Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4. Physikalische und chemische Kenndaten von BaFBr.

Größe	Werte	Quelle
Spez. Gewicht	5,204	[BEC79]
[g/cm <sup>3</sup> ]	5,19	[BER77]
	5,18	[NAT72]
	4,96	[FAS98]
Gitterkonstanten[Å]	a=b=4,509      c=7,448	[KAL97]
	a=b=4,503 (2)      c=7,435 (4)	[BEC79]
	a=b=4,507      c=7,438	[FAS98]
Bandabstand [eV]	8,3	[TAK84]
	8,2	[KAL97]

### 3.1 Speichermechanismus

Allgemein akzeptiert ist die Tatsache, dass sich während der Bestrahlung von Europium dotiertem BaFBr Defekte bilden, die in Form von Elektron/Loch-Paaren vorliegen und bei Raumtemperatur stabil sind. Durch optische oder thermische Stimulation ist es möglich die Ladungen in den gebildeten Defekten zur Rekombination zu bringen. Während dieses Prozesses findet ein Energieübertrag an das Europium-Ion statt, das dadurch resonant zur Emission eines Photons angeregt wird (PSL). Das auch als Aktivatorion bezeichnete Europium-Ion bestimmt dabei die optischen Eigenschaften, so dass es im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> zur Aussendung von Licht der Wellenlänge 390nm kommt. Nicht vollständig verstanden sind bislang die unterschiedlichen Entstehungsmechanismen der Defekte, sowie der Energietransfer während des Rekombinationsprozesses auf das Europium-Ion. Die nächsten Kapitel fassen die in der Literatur berichteten Forschungsergebnisse zusammen und skizzieren die momentan verstandenen Prozesse.

#### 3.1.1 Elektronen/Loch-Paare

Als Elektron/Lochpaar bezeichnet man während der Bestrahlung simultan entstehende Ladungsträgerpaare, die zur Bildung von Gitterdefekten führen. Die Anionen geben dabei ein Elektron an das Gitter ab und die so befreiten Elektronen werden in einer Elektronenfalle bestehend aus einer Anionenvakanz eingefangen. Die im BaFBr möglichen Fallen für Elektronen sind in Abb. 9 dargestellt.

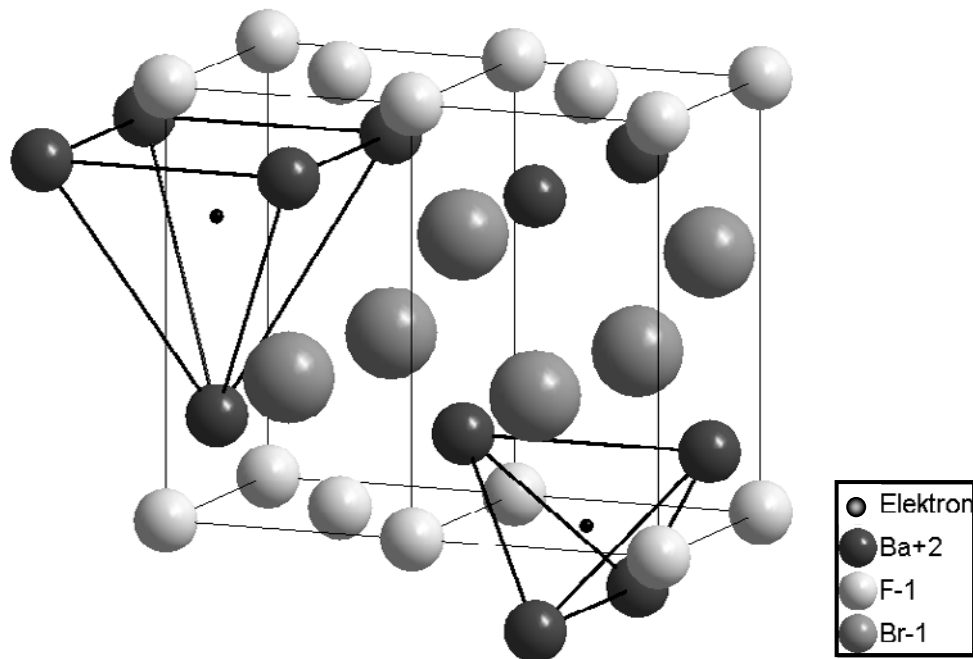


Abb. 9. F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum (links) und F(F<sup>-</sup>)-Zentrum (rechts).

Da diese Art von Defekten meist Licht im sichtbaren Bereich absorbiert und somit zur Verfärbung des Kristalls führt, bezeichnet man sie auch als Farb- oder F-Zentren. Im BaFBr sind entsprechend der beiden Anionen Brom und Fluor zwei Farbzentrentypen möglich: F(Br<sup>-</sup>) und F(F<sup>-</sup>)-Zentren. In bezug auf deren Entstehungsmechanismus werden zwei Modelle diskutiert:

- a) Geht man von einem ungestörten Gitter aus, wird durch die Verdrängung eines Anions von seinem Platz eine Anionenleerstelle erzeugt [ITO82]. Die dazu notwendige Energie beträgt 6,6eV für Bromid-Ionen und 5,3eV für Fluorid-Ionen [BAE87], somit wäre durch Röntgen- oder UV-Bestrahlung genügend Energie zur Verfügung gestellt. Da elektromagnetische Strahlung nicht in der Lage ist einen Impuls in der Größenordnung zu übertragen, der zur Verdrängung eines Anions benötigt wird, muss ein zusätzlicher Impulsübertrag z.B. durch Phononen erfolgen.
- b) Betrachtet man einen realen Kristall, so liegen in diesem immer statistisch verteilte Leerstellen oder Anionenvakanzen vor. Die Bestrahlung führt in diesem Fall dazu, dass Elektronen von den Anionen getrennt werden und die als Leerstellen vorliegenden Defekte besetzen [TAK85].

Korreliert mit der Bildung von Farbzentren ist die Entstehung von Lochfallen, die das bei der Bildung von Farbzentren entstehende elektrisch neutrale Halogen einfangen

können. Analog zu den oben beschriebenen Mechanismen werden auch hier verschiedene Modelle diskutiert:

- a) Ausgehend von einem ungestörten Kristall muss ein Anion von seinem regulären Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz verdrängt werden und dabei sein Elektron an das Gitter abgeben. Die fehlende Ladung des verdrängten Anions führt zu einer Ladungskompensation, in Folge dessen sich zwei Anionen ein Elektron teilen. Die Anordnung der Anionen erfolgt symmetrisch um einen regulären Gitterplatz (Abb. 10 links). Durch die Verschiebung der Anionen fällt der Ladungsschwerpunkt des Anionenagglomerats auf einen regulären Gitterplatz. Diese Art von Defekt wird auch als H-Zentrum bezeichnet und deren Entstehungsmechanismus als Itoh-Prozess [ITO82]. Ein weiteres Modell sieht das Eu<sup>2+</sup>-Ion als Elektronendonator, der während der Aufnahme eines Lochs ein Elektron abgibt und sich zu Eu<sup>3+</sup> umwandelt [TAK84]. Da während der Bestrahlung des Speicherleuchtstoffs bisher keine Emissionslinien von Eu<sup>3+</sup> beobachtet werden konnten (s. Kap.3.1.2), gilt der Itoh-Prozess als der wahrscheinlichere.

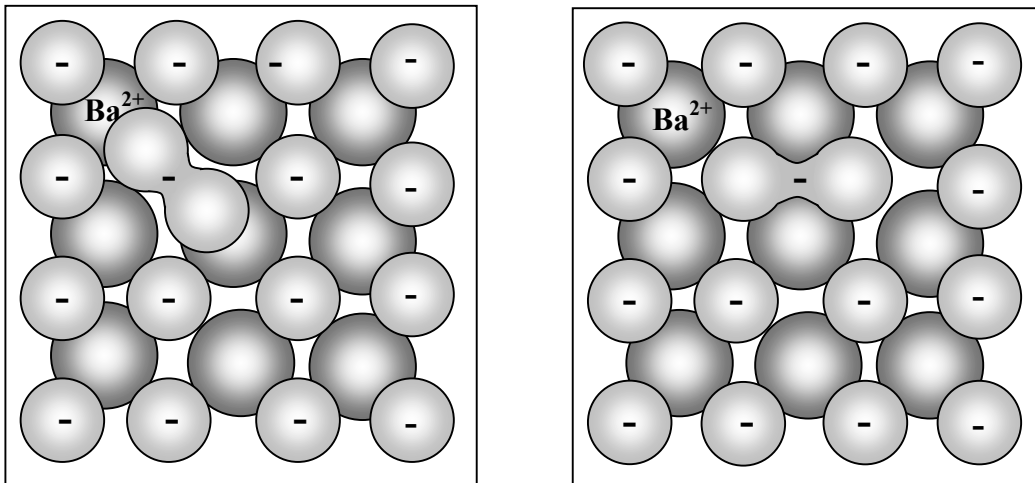


Abb. 10. Schematische Darstellung eines H-Zentrums (links) und eines V<sub>K</sub>-Zentrums (rechts).

- b) In einem realen Gitter hingegen liegen bereits eine gewisse Zahl Anionenleerstellen vor. Wird durch die aufgebrachte Strahlung das Elektron von einem Anion befreit und besetzt eine solche Leerstelle, führt das zur Bildung eines Farbzentrs. Durch die fehlende negative Ladung des Anions kommt es dabei ebenfalls zu einer Ladungskompensation. Der Ladungsaustausch wird wiederum durch die gemeinsame Nutzung des Elektrons eines

benachbarten Anions gewährleistet. Die beiden Anionen bleiben dabei jedoch im wesentlichen auf ihrem regulären Gitterplatz sitzen, so dass der Ladungsschwerpunkt auf einen Zwischengitterplatz fällt (Abb. 10 rechts).

Diese Form eines Anionenagglomerats wird auch als V<sub>K</sub>-Zentrum bezeichnet.

Welcher der beschriebenen Bildungsmechanismen tatsächlich vorliegt, ist noch nicht vollständig geklärt.

### **3.1.2 Europium/Loch-Komplex und Photostimulierte Lumineszenz**

Ein Zusammenhang der bisher beschriebenen Defekte mit dem Stimulations- bzw. Auslesemechanismus soll durch das in Abb. 11 dargestellte Bänderschema von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> verdeutlicht werden. Die durch Bestrahlung entstehenden Farbzentren, hier für das F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum gezeigt, liegen ca. 3eV unterhalb des Leitungsbandes und können quantenmechanisch als Teilchen-im-Kasten betrachtet werden [FOW68]. Sie befinden sich dort zunächst im 1s-Grundzustand, und werden durch optische Stimulation (PSL) in den ersten angeregten Zustand angehoben (⇒ im Diagramm). Geometrisch betrachtet wird dabei aus einem kugelförmigen 1s-Zustand ein hantelförmiger 2p-Zustand. Dieser führt durch seine größere räumliche Ausdehnung zu einer Gitterrelaxation, in deren Folge das energetische Niveau des Elektrons dicht unter die Leitungsbandkante angehoben wird. Für das F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum befindet sich dieser relaxierte, angeregte Zustand des Elektrons 35meV unterhalb des Leitungsbandes und für das F(F<sup>-</sup>)-Zentrum 1,3meV [IWA91]. Ausgehend von diesen Zuständen bestehen drei Möglichkeiten für das Elektron, wieder in den Grundzustand zu gelangen:

- a) Befindet sich in Tunnelreichweite eines relaxierten angeregten Zustandes ein Lochzentrum, kann das Elektron über einen Tunnelprozess mit dem Lochzentrum rekombinieren. Geschieht dieser Prozess in der Nähe eines Europium-Ions, kann das Europium-Ion die bei der energetischen Abregung freiwerdende Energie resonant aufnehmen. Dabei wird das Valenzelektron des Europium-Ions von seinem 4f<sup>7</sup> Zustand in den 5d Zustand angehoben. Die Lebensdauer dieses Zustandes beträgt 750ns. Nach dieser Zeit kehrt das Elektron unter Emission von Licht der Wellenlänge 390nm wieder in den Grundzustand des Europiums zurück (➡ im Diagramm).
- b) Das Elektron kann durch thermische Aktivierung die Energiebarriere vom relaxierten angeregten Zustand ins Leitungsband überwinden, und auf diesem



Wege zu einem Lochzentrum gelangen und den Wechselwirkungsmechanismus mit dem Europium-Ion auslösen.

- c) Das Elektron fällt unter Aussendung eines IR-Lichtquants wieder in den F-Zentrum Grundzustand zurück (→ im Diagramm).

Relevant für den Ausleseprozess sind jedoch nur die Prozesse a und b, da der Übergang c keinen Beitrag zur PSL liefert.

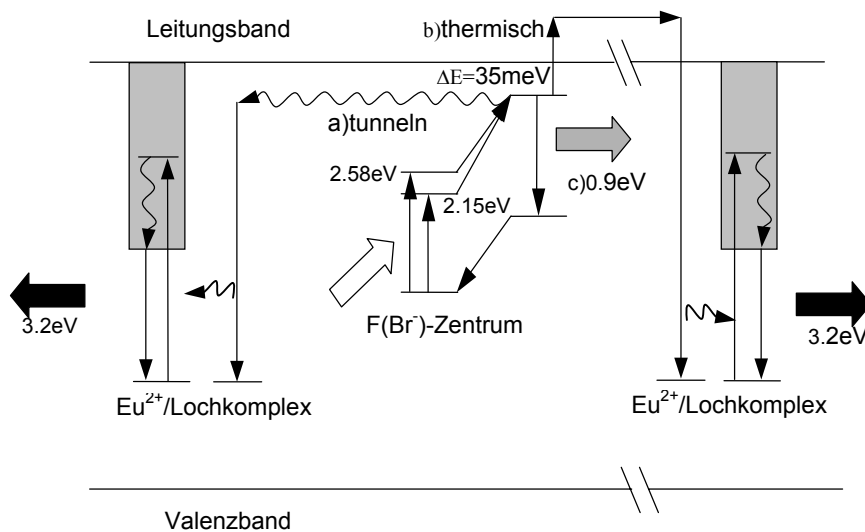


Abb. 11. Bänderschema des BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. ⇒ optische Stimulation ➔ Eu<sup>2+</sup>-Emission ➔ Aussendung eines IR-Lichtquants.

Die Aufnahme von Photostimulationsspektren (PSL-Spektren), die den Zusammenhang zwischen eingestrahlter Energie und vom Aktivatorion emittierter Lichtintensität herstellt, machen es somit möglich, die oben beschriebenen Prozesse zu analysieren. Fluor- und Bromzentren werden durch ihre energetisch unterschiedlichen Lagen bei verschiedenen Stimulationswellenlängen angeregt und können so unterschieden werden. In Abb. 12 sind die Verläufe der PSL-Spektren von F(F<sup>-</sup>)- und F(Br<sup>-</sup>)-Zentren gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die verschiedenen Farbzentren bei unterschiedlichen Wellenlängen angeregt werden. Für das F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum sind zwei Maxima zu erkennen. Die Kurve für das F(F<sup>-</sup>)-Zentrum weist eine Schulter bei höheren Wellenlängen auf. Verantwortlich für die Ausbildung zweier Maxima bzw. einer Schulter ist die tetragonale Defektstruktur. Sie bedingt unterschiedliche Stimulationsenergien entsprechend den unterschiedlichen Raumrichtungen.

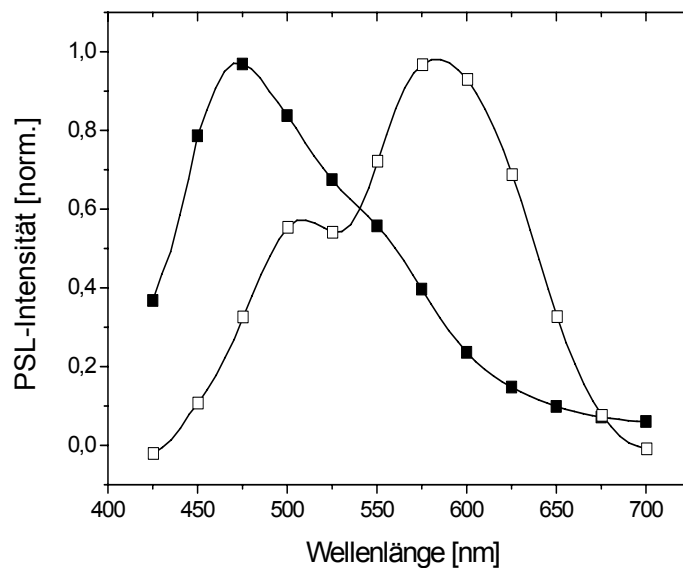


Abb. 12. Verlauf der PSL-Spektren: □ F(Br<sup>-</sup>)-Zentren, ■ F(F<sup>-</sup>)-Zentren [SCH00].

Durch Untersuchungen an Einkristallen mit polarisiertem Licht konnten die für die jeweiligen Defekte notwendigen Stimulationsenergien in Abhängigkeit der Gitterrichtungen ermittelt werden [KOS92]:

Tab. 5. Stimulationsenergien von F(Br<sup>-</sup>) und F(F<sup>-</sup>)-Zentren.

Polarisation	F(Br <sup>-</sup> )		F(F <sup>-</sup> )	
	[eV]	[nm]	[eV]	[nm]
E ⊥ c	2.15	576	2.65	467
E ∥ c	2.58	480	2.38	520

Führt man die optische Stimulation an Pulverproben durch, mittelt sich der Anisotropie-Effekt heraus und man erhält die in Abb. 12 dargestellten Kurvenverläufe, die einer Überlagerung der in Tab. 5 aufgeführten Stimulationsenergien entsprechen.

Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der Maxima in den PSL-Spektren der F(Br<sup>-</sup>)- und F(F<sup>-</sup>)-Zentren lassen sich zusätzlich Aussagen über die Symmetrie des Defektes treffen. Der Vergleich der Intensitäten zeigt ein Verhältnis von 2:1. Wie in Abb. 9 dargestellt, weisen die Defekte in a- und b-Richtung die gleiche Ausdehnung auf. Deren Flächenhäufigkeitsfaktor ist dementsprechend doppelt so groß wie der in

c-Richtung. Somit kann die doppelte Peak-Intensität der Defektstimulation in der a-b-Ebene zugeordnet werden.

Eine Untersuchung der PSL bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht es, Rückschlüsse auf die Art des Relaxationsprozesses des angeregten F-Zentrums zu ziehen. Eigene Untersuchungen zeigten beispielsweise, dass sich BaFBr:Eu<sup>2+</sup> nach Bestrahlung bei Raumtemperatur auch bei Temperaturen um 4K optisch stimulieren lässt (s.Kap.5.4). Da bei diesen Temperaturen nicht genügend thermische Energie vorhanden ist, um das Elektron in das Leitungsband zu heben, lässt sich daraus schließen, dass die Elektronen durch einen Tunnelprozess zum Europium gelangen können.

Das Auftreten eines Tunnelprozesses lässt weiterhin auf eine räumliche Korrelation von Elektronenfall und Aktivatorion schließen. Im folgenden soll gezeigt werden, dass auch die Lochfallen räumlich mit den Elektronenfallen und den Europium-Ionen korreliert sind. Dazu soll zunächst diskutiert werden, welche Art von Lochfalle am wahrscheinlichsten vorliegt. Geht man von der Annahme aus, dass ein Eu<sup>2+</sup> als Lochakzeptor dient und dabei in ein Eu<sup>3+</sup>-Ion umgewandelt wird, müsste dies eine Änderung der Eu<sup>2+</sup>-Lumineszenz während der Bestrahlung zur Folge haben. Eine solche Änderung der Lumineszenz wurde jedoch nicht beobachtet [MEI91]. Zusätzliche Untersuchungen mit Hilfe der Methode der Elektronischen Paramagnetischen Resonanz (EPR), bei der die Resonanzfrequenz eines angelegten Magnetfeldes mit den Elektronenspins ermittelt wird, konnte ebenfalls keine Eu<sup>3+</sup>-Modifikation nachgewiesen werden [HAN90]. Für detaillierte Beschreibungen dieser Methode wird auf [ATK90] verwiesen. Die Bildung von Lochfallen scheint demzufolge nicht über die Bildung von Eu<sup>3+</sup>-Ionen zu erfolgen, sondern über die Bildung von H- oder V<sub>K</sub>-Zentren. Einen Hinweis, dass diese Lochzentren räumlich mit den Europium-Ionen korreliert sind, konnten Untersuchungen in [SEG88] liefern. Hier wurden Defektbildungsrate mit dem resultierenden PSL-Signal in Bezug gesetzt. Der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen der PSL-Intensität und der aufgetragenen Röntgendosis konnte mit einem Modell bestätigt werden, in dem Farbzentren, Europium-Ionen sowie H- oder V<sub>K</sub>-Zentren räumlich korreliert vorliegen. Das Modell solcher Defektagglomerate, die auch als Europium/Loch-Komplex bezeichnet werden, konnte in [HAN90] durch Kombination von temperaturabhängigen EPR- und PSL-Messungen bestätigt und in [KOS91] durch Optically Detected EPR direkt bewiesen werden. Damit war der Nachweis

erbracht, dass sich bei der Bestrahlung entstehende Defekte aneinander anlagern und ein PSL-aktives Defektagglomerat in Form eines Europium/Lochkomplexes bilden.

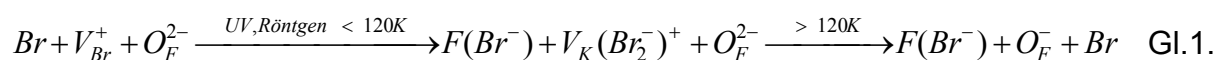
Zusätzlich zu den korrelierten Defekten wurde in [KOS91] ein neues Defektzentrum in Form eines Sauerstoffzentrums gefunden. In weiteren Messungen konnte dem Sauerstoff eine große Rolle zugeschrieben werden. Die wichtigsten Ergebnisse bisheriger Untersuchungen sind daher im folgenden Kapitel zusammengefasst.

### 3.2 Einfluss des Sauerstoffs

Elementaranalysen ergaben, dass in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ein Sauerstoffgehalt von mindestens 50ppm [SPA93] vorliegt, sofern BaFBr:Eu<sup>2+</sup> durch einen Sinterprozess aus BaF<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub> und EuBr<sub>3</sub> hergestellt wird. Der direkte Einfluss des Sauerstoffs auf die optischen Eigenschaften des Speicherleuchtstoffs konnte in [KOS91] durch die Entdeckung des Sauerstoffzentrums bewiesen werden. Weitere Untersuchungen führten schließlich zu einem Modell, in dem Sauerstoff durch Abgabe eines Elektrons als Lochfalle auftritt. Die Frage, in welcher Modifikation und auf welchem Gitterplatz sich der Sauerstoff befindet, konnte mit der Methode der Electron Paramagnetic Resonance geklärt werden. Hieraus resultieren folgende Sauerstoffmodifikationen:

- Ein zweifach negativ geladenes Sauerstoff-Ion auf Fluorplätzen (O<sub>F</sub><sup>2-</sup>) [EAC91] bzw. auf Bromplätzen (O<sub>Br</sub><sup>2-</sup>) [EAC95, SCH99].
- Ein molekulares Sauerstoffzentrum der Form ((O<sub>F</sub>-O<sub>Br</sub>)<sup>3-</sup>) [SCH99].

Das Vorliegen dieser Sauerstoffzentren konnte zusätzlich durch Nuclear Mass Resonance (NMR) bestätigt werden [BAS94]. Betrachtet man nun ein zweiwertiges Sauerstoff-Ion auf einem einwertigen Anionenplatz, muss der entstehende Ladungsüberschuss zur Wahrung der Gitterneutralität zu einer Ladungskompensation führen. In [EAC93, KOSa91] wurde dies durch eine gehäufte Bildung von Bromleerstellen interpretiert. Temperaturabhängige EPR-Messungen führten schließlich zu einem Entstehungsprozess der Farbzentren gemäß Gl.1 [SCH01]:



Der Gleichung ist zu entnehmen, dass im Kristall vorliegende V<sub>Br</sub><sup>+</sup>-Leerstellen bei Bestrahlung unter 120K durch das befreite Elektron eines Broms besetzt werden und

somit ein F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum bilden. Das dadurch positiv geladene Bromid-Ion bildet zur Ladungskompensation mit einem weiteren regulären Brom ein V<sub>K</sub>(Br<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-Zentrum. Durch Temperaturerhöhung über 120K werden die V<sub>K</sub>(Br<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-Zentren mobilisiert, diffundieren zu einem O<sub>F</sub><sup>2-</sup> Zentrum und zerfallen dort unter Bildung eines O<sub>F</sub><sup>-</sup> Lochzentrums und eines regulären Bromid-Ions. Das F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum bleibt von diesem Prozess unbeeinflusst.

Betrachtet man diesen Prozess genauer, stellt sich die Frage, ob der Sauerstoff dabei nur eine Lochfalle aufnimmt, oder ob er Teil des PSL aktiven Europium/Lochkomplexes ist. Quantitative Betrachtungen der nach dem Auslesevorgang noch vorhandenen Defektzentren führten zu einem fast vollständigen Rückgang der gebildeten F(Br<sup>-</sup>)-Zentren und zu einer Reduzierung der Sauerstoffzentren um lediglich 20-30% [KOSa91]. Es liegt somit nahe, dass der Sauerstoff als PSL inaktiver Lochspeicher auftritt. Dennoch gibt es einen Zusammenhang zwischen der PSL und dem Sauerstoffgehalt. Wie Messungen im eigenen Fachgebiet zeigten [ZIM00], konnte durch die Temperaturbehandlung von Pulverproben unter Sauerstoffatmosphäre eine Veränderung der gebildeten Farbzentren gefunden werden.

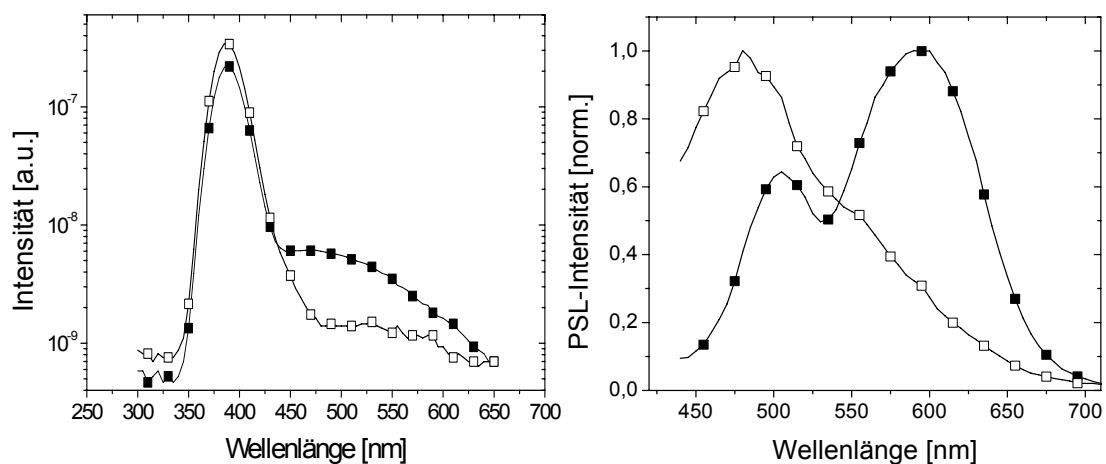


Abb. 13. Einfluss des Sauerstoffs auf die Bildung von Farbzentren. Links die Emissionsspektren und rechts die PSL Spektren einer BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulverprobe vor □ und nach ■ Sauerstoffbehandlung.

In Abb. 13 ist der Einfluss der Sauerstoffbehandlung auf das Emissions-, und das PSL-Spektrum dargestellt. Nach einer Sauerstoffbehandlung ist neben der Eu<sup>2+</sup>-Emission bei 390nm deutlich eine zusätzliche Emissionsbande bei 500nm zu sehen. Im BaFBr:Eu<sup>2+</sup> kann diese Emission dem, als Verunreinigung im Kristall enthaltenen,

Sauerstoff zugeordnet werden [RAD95]. Begleitet wird die Zunahme des Sauerstoffgehalts mit einer Verschiebung der Farbzentren von F(F<sup>-</sup>)- zu F(Br<sup>-</sup>)-Zentren (s. Abb. 14 rechts). Dies unterstreicht den in Gl.1 dargestellten Bildungsprozess, in dem der Einfluss des Sauerstoffs die Bildung von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren bedingt. Ein weiterer Faktor ist die oxidative Wirkung des Sauerstoffs auf das Europium-Ion. Durch Anregung mit UV Licht kann man die verschiedenen Oxidationsstufen des Europiums durch die Lage ihrer Emissionswellenlängen unterscheiden. Für das zweiwertige Europium-Ion liegt die Emissionswellenlänge bei 390nm und für das dreiwertige gibt es mehrere diskrete Übergänge oberhalb von 600nm. Die in Abb. 14 (links) zusätzlich auftretenden Peaks in den Anregungsspektren der mit Sauerstoff behandelten Proben verdeutlichen diesen Zusammenhang. Die Auswirkung auf die PSL-Spektren (Abb. 14 rechts) entspricht denen in Abb. 13 und bestätigt das Modell der F(Br<sup>-</sup>)-Zentrenbildung durch den Einbau von Sauerstoff.

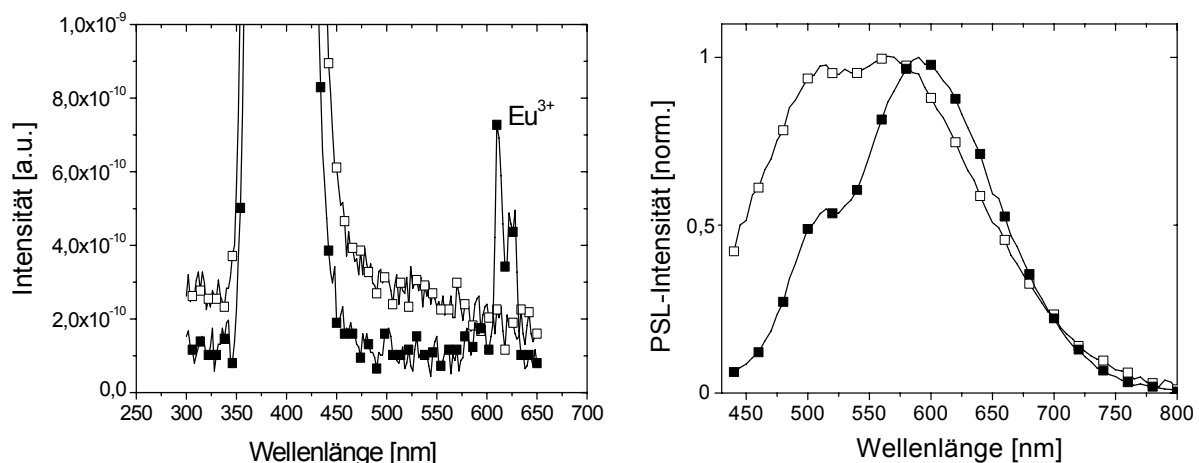


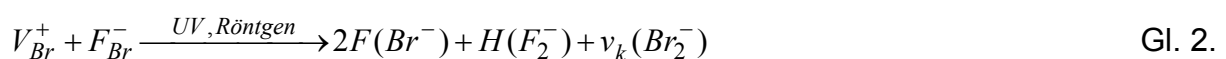
Abb. 14. Umwandlung der Europiumwertigkeit durch Tempern unter Sauerstoffatmosphäre (links) und der Einfluss auf das PSL-Spektrum (rechts).

□ unter Formiergas (Ar95H5) getempert, ■ gleiche Probe anschließend unter Sauerstoff getempert [KOL00].

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass der Sauerstoff die PSL positiv beeinflusst, solange er als Lochspeicher die Bildung von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren unterstützt. Bei zu hoher Sauerstoffkonzentration dreht sich dieser Effekt durch die Umwandlung des Europiums in die PSL inaktive Eu<sup>3+</sup>-Modifikation um. Ein Verfahren, um die geeignete Konzentration einstellen zu können, konnte bislang noch nicht gefunden werden.

### 3.3 Einfluss nichtstöchiometrischer Zusammensetzungen

Außer der Probensynthese aus den Edukten BaF<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub> und EuBr<sub>3</sub> gibt es einen weiteren Syntheseweg, der an Stelle von BaBr<sub>2</sub> Ammoniumbromid (NH<sub>4</sub>Br) verwendet. In Proben, die auf diese Weise synthetisiert wurden, konnte mit Hilfe der Ionenchromatographie ein Fluorüberschuss von 10% gegenüber dem Brom nachgewiesen werden [KLE95]. Um zu überprüfen, ob das überschüssige Fluor nicht als BaF<sub>2</sub>-Phase vorliegt, wurden Pulverdiffraktogramme der entsprechenden Proben aufgenommen. In den Diffraktogrammen konnte weder eine zusätzliche Phase einer Fluorverbindung noch eine Verschiebung der Reflexe gefunden werden, die beim Einbau von Fluor auf Zwischengitterplätzen in dieser Größenordnung erkennbar sein müsste [KLE95]. Es wurde auch keine Dichteänderung [DIE96] beobachtet. Aus diesen Gründen und aufgrund der Forderung nach Ladungsneutralität wurde angenommen, dass das überschüssige Fluor auf regulären Bromplätzen eingebaut ist (F<sub>Br</sub>). Da die PSL-Spektren dieser Proben F(Br<sup>-</sup>)-Zentren zeigten [KLE95,DIE96], ohne dass Sauerstoff nachgewiesen werden konnte [KOS95], scheint die Bildung von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren hier nicht durch den Sauerstoff beeinflusst zu werden, sondern eine Folge des Fluorüberschusses zu sein. Um dies zu beweisen, wurden in [SCH98] EPR-Messungen durchgeführt. Es kam dabei sowohl zur Bildung von V<sub>K</sub>- als auch von H-Zentren, wobei die gebildeten V<sub>K</sub>-Zentren bei zunehmender Bestrahlung einen Sättigungswert erreichten und eine weitere Bestrahlung lediglich eine Erhöhung der H-Zentren zur Folge hatte. Dieser Effekt wurde auf den gefundenen Überschuss der Fluorid-Ionen zurückgeführt, die in Folge der Bestrahlung H(F<sub>2</sub><sup>-</sup>)-Zentren bilden. Vergleicht man die Anzahl der zur Bildung von V<sub>K</sub>-Zentren notwendigen Brom-leerstellen, die im Bereich der Defektkonzentration liegt, mit den überschüssigen Fluorid-Ionen die nach [KLE95] im Bereich von 10% liegen soll, stellen diese ein schier unerschöpfbares Reservoir zur Bildung von H(F<sub>2</sub><sup>-</sup>)-Zentren dar. Der abgeleitete Bildungsmechanismus lässt sich wie folgt darstellen:



Einen Bildungsmechanismus für die Entstehung von F(F<sup>-</sup>)-Zentren wurde bislang nicht gefunden. Es konnte aber ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und den gebildeten Farbzentren beobachtet

werden. In [TAK84] führte ein Überschuss von BaBr<sub>2</sub> in der Ausgangsmischung zur Bildung von F(F<sup>-</sup>)-Zentren. Somit scheint die Bildung von Fluorzentren ebenfalls auf den Einfluss der Stöchiometrie zurückzuführen zu sein.

### **3.4 Einfluss von Dotierungen**

Der PSL Prozess wird durch Dotierung des BaFBr mit einem Aktivatorion ermöglicht. Welchen Einfluss dabei unterschiedliche Europiumkonzentrationen oder der zusätzliche Einbau von weiteren Dotierelementen auf die Leuchteigenschaften ausüben, soll im folgenden dargestellt werden.

#### **3.4.1 Europium**

In [STA92] und [HAC01] wurden Proben mit unterschiedlichen Europiumkonzentrationen hergestellt und deren PSL-Intensität in Abhängigkeit des Europiumgehaltes bestimmt. In Abb. 15 ist der gefundene Zusammenhang dargestellt. Die beiden Untersuchungen liefern unterschiedliche Ergebnisse. In [STA92] wurde eine ansteigende PSL-Intensität bis zu Konzentrationen von 0,01 mol% beobachtet, bei [HAC01] hingegen ein Maximum bei 0,1 mol%. Im Unterschied zu [STA92] konnten die Ergebnisse von [HAC01] mit der sogenannten LAC-Theorie (larger activator center) berechnet werden (gestrichelte Linie im Diagramm). Die Berechnung stimmt im Bereich maximaler PSL-Intensität und bei niedrigeren Europiumkonzentrationen sehr gut mit den Messwerten überein. Bei höheren Konzentrationen weicht die Kurve stark von den gemessenen Werten ab, was durch die Randbedingungen der LAC-Theorie erklärt werden kann. Man geht hierbei davon aus, dass in einem gewissen Bereich um ein Aktivatorion kein weiteres Aktivatorion vorhanden ist und dass ein Aktivatorion inaktiv wird, wenn es von einem anderen Zentrum überlappt wird (Quenching-Effekt) [HAC02]. Im realen Material scheint hier eine Abweichung von der Theorie vorzuliegen, da kein vollständiger Rückgang der PSL mit zunehmendem Europiumgehalt beobachtet wurde. Geht man davon aus, dass sich die Europium-Ionen mit zunehmendem Europiumgehalt gegenseitig beeinflussen ohne sich dabei vollständig zu deaktivieren, würde dies den beobachteten Verlauf erklären. Für die PSL-Intensität bedeutet das, dass bei geringen Konzentrationen zu wenig Europium-Ionen vorhanden sind, um einen Beitrag zur PSL zu liefern und dass bei höheren Konzentrationen der Quenching-Effekt durch die gegenseitige Beeinflussung der Europium-Ionen auftritt, der zur gegenseitigen Löschung der gebildeten



Europium/Loch-Komplexe führt. Da die Messungen aus [HAC01] im relevanten Bereich eine gute Übereinstimmung mit der Theorie liefern, wurden diese Ergebnisse zur Festlegung des Europiumgehalts herangezogen.

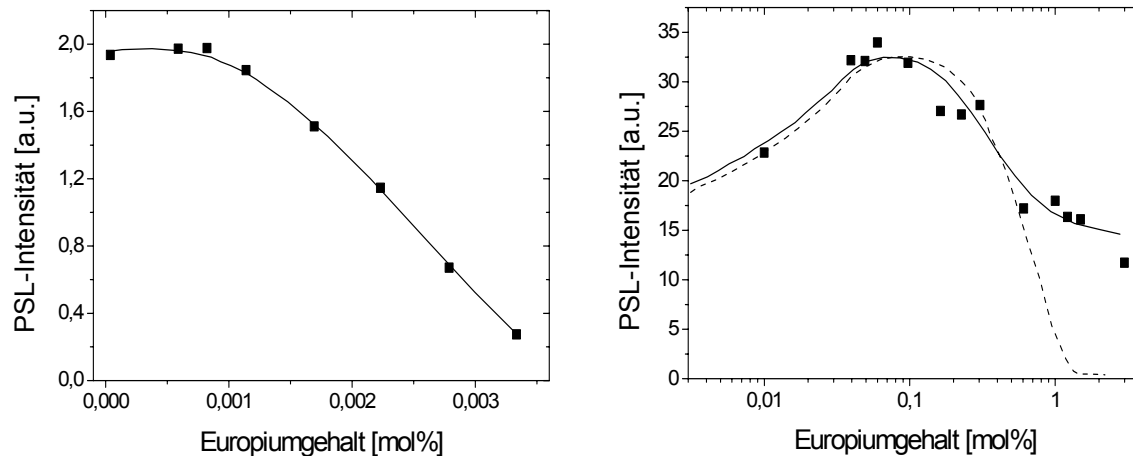


Abb. 15. Abhängigkeit der PSL-Intensität von der Europiumkonzentration nach [STA92] (links) und nach [HAC01] (rechts). — gemessene Werte, --- berechnet nach LAC-Theorie.

### 3.4.2 Strontium, Calcium

Die in Abb. 12 dargestellten PSL-Spektren zeigen für Bromzentren ein Maximum bei 580 nm. Zum Auslesen benutzte HeNe-Laser emittieren Licht mit einer Wellenlänge von 633nm, so dass eine Verschiebung des Stimulationsmaximums zu dieser Wellenlänge zu einer Steigerung der Ausleseeffizienz führen würde. Betrachtet man das Elektron eines Farbzentruns als Teilchen im Kasten, so ist dessen Energie mit der Ausdehnung des Kastens verbunden. Eine Änderung der Defektgröße entspräche einer Änderung der Kastengröße und hätte eine Änderung des energetischen Niveaus des Elektrons zur Folge, die mit einer Verschiebung des PSL-Spektrums verbunden ist. Eine gute Näherung für den Zusammenhang von Defektgröße und Energie des Elektrons in Alkalihalogeniden liefert die Mollwo-Beziehung [MOL31], die die Energie des Elektrons reziprok mit der potenzierten Defektgröße korreliert:

$$E(\text{eV}) = 0,256 \cdot \alpha^{-1,84} \quad \text{Gl.3.}$$

E=Energie [eV]

$\alpha$ =Defektgröße [Å]

Ausgehend von dieser Gleichung würde eine Vergrößerung des Defekts zu einer Erniedrigung der Energie und somit zu einer Verschiebung der Stimulationsenergie zu längeren Wellenlängen (Rotverschiebung) führen. Da Defekte zur Minimierung der freien Energie meist agglomerieren, könnte der Einbau kleinerer Ionen wie Sr<sup>2+</sup> oder Ca<sup>2+</sup> zur Folge haben, dass sich Farbzentren bevorzugt in deren Nähe anlagern. Ein Vergleich der Ionenradien von Ba<sup>2+</sup>=1,42Å, Ca<sup>2+</sup>=1,12Å und Sr<sup>2+</sup>=1,26Å verdeutlicht, dass ein Farbzentrum, welches sich in unmittelbarer Nachbarschaft von Ca<sup>2+</sup> oder Sr<sup>2+</sup> befindet, ein entsprechend größeres Defektvolumen zur Verfügung hat. Durch die Vergrößerung ist eine Verschiebung der Stimulationswellenlänge zu erwarten, so dass die am Ca<sup>2+</sup> bzw. Sr<sup>2+</sup> befindlichen Farbzentren zu einer zusätzlichen Bande im PSL-Spektrum führen. In [KLE95], [DIE96] und [SCH96], konnte eine entsprechende Rotverschiebung beobachtet werden. Die Änderung des PSL-Spektrums durch eine zusätzliche Stimulationsbande der am Sr<sup>2+</sup> angelagerten Farbzentren ist in Abb. 16 (links) dargestellt.

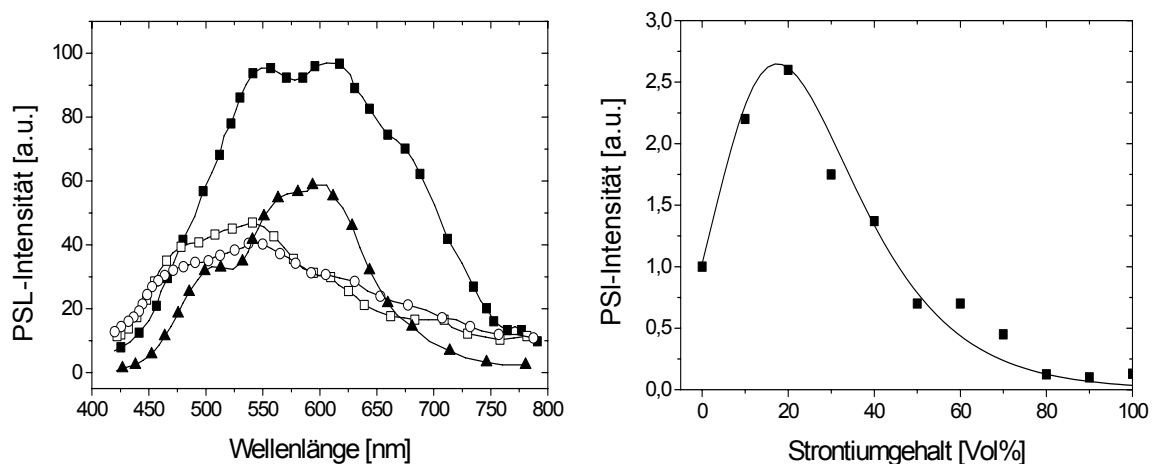


Abb. 16. Links: Änderung des PSL-Spektrums durch Einbau von Strontium:  
 ■ Ba<sub>0,88</sub>Sr<sub>0,12</sub>F<sub>1,09</sub>Br<sub>0,91</sub>:Eu<sup>2+</sup>, ▲ BaF<sub>1,09</sub>Br<sub>0,91</sub>:Eu<sup>2+</sup>, ○ Ba<sub>0,88</sub>Sr<sub>0,12</sub>FBr:Eu<sup>2+</sup>,  
 □ BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Rechts: PSL-Intensität als Funktion des Strontiumgehalts.

Der Einfluss des zudosierten Strontiumsgehalts auf die PSL-Intensität wurde in [BAT98] untersucht. In Abb. 16 (rechts) ist die Abhängigkeit der PSL-Intensität vom Strontiumgehalt dargestellt. Es ist deutlich ein Maximum bei 18Vol% zu erkennen.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Neutronenbestrahlung

Die Bestrahlung der Bildplatten mit Neutronen ist in zwei unterschiedlichen Grossforschungseinrichtungen durchgeführt worden. Teilweise ist im Forschungszentrum Jülich (FZ-Jülich) und im Hahn Meitner Institut (HMI) in Berlin bestrahlt worden. Am Strahlrohr EK1 in Jülich liegt ein nicht monochromatischer Neutronenstrahl mit einem Fluss von  $1,3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , bei einer mittleren Wellenlänge von  $5 \text{ \AA}$  vor. In Berlin am Experiment E1 liegen monochromatisierte Neutronen mit einer Wellenlänge von  $2,42 \text{ \AA}$  bei einem Fluss von  $2,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  vor. Entsprechend der unterschiedlich hohen Flüsse, ist die Bestrahlungsdauer angepasst worden und ist der Beschreibung der jeweiligen Versuchreihe zu entnehmen.

### 4.2 Spektroskopie

Viele der kommerziell erhältlichen Analysegeräte wie z.B. optische Spektrometer oder Auslesesysteme für Bildplatten sind für die Untersuchung einer bestimmten physikalischen Eigenschaft optimiert und lassen selten Spielraum für individuelle Anpassungen zur Untersuchung spezieller Phänomene. Die meisten der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse sind deshalb nicht durch die Verwendung kommerzieller Geräte gewonnen worden, sondern an eigens für die Untersuchung eines bestimmten physikalischen Prozesses im Fachgebiet konzipierten Versuchsaufbauten.

#### 4.2.1 PSL-Aufbau

In Abb. 17 ist der für die Aufnahmen der PSL-Spektren verwendete Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die Untersuchung der PSL-Eigenschaften von  $\text{BaFBR:Eu}^{2+}$  im Fachgebiet erfolgt mittels Röntgenstrahlung, wobei als Strahlungsquelle zur Erzeugung der Farbzentren eine medizinische Röntgenröhre der Firma Siemens (Polymobil X1426) dient. Die aufgebrachte Dosis beträgt, wenn nicht anders erwähnt, bei allen untersuchten Proben  $400 \text{ mGy}$ . Zum Auslesen sind die Proben gedreht worden, so dass sie nicht, wie während der Bestrahlung, senkrecht zur Röntgenröhre ausgerichtet sind, sondern wie in Abb. 17 gezeigt, in einem Winkel von  $45^\circ$  zum Anregungslicht und zum Photomultiplier stehen. Das Licht der Stimulationslichtquelle, eine  $150 \text{ W}$  Xe-Lampe der Firma Hamamatsu (L2174), wird mittels Linsen auf den

Eintrittspalt des Monochromators (Jobin Yvon DH10) fokussiert. Das durch ein optisches Gitter in seine spektralen Bestandteile zerlegte Licht wird anschließend mit einem Lichtleitkabel auf die Probe geleitet. Durch die Beugungsbedingung  $n\lambda = d \sin\theta$  passiert nicht nur Licht der eingestellten Wellenlänge den Monochromator, sondern in höherer Ordnung für  $n=2,3,4...$  auch Licht mit einem ganzzahligen Bruchteil der eingestellten Wellenlänge. Dieses höherenergetische Licht kann direkt zur Anregung des Leuchtstoffs und somit zur Verfälschung der PSL-Spektren führen. Zur Unterdrückung dieses Artefakts, ist vor der Probe ein Gelbglasfilter (Schott, GG435) angebracht, der alle Wellenlängen unter 435nm herausfiltert.

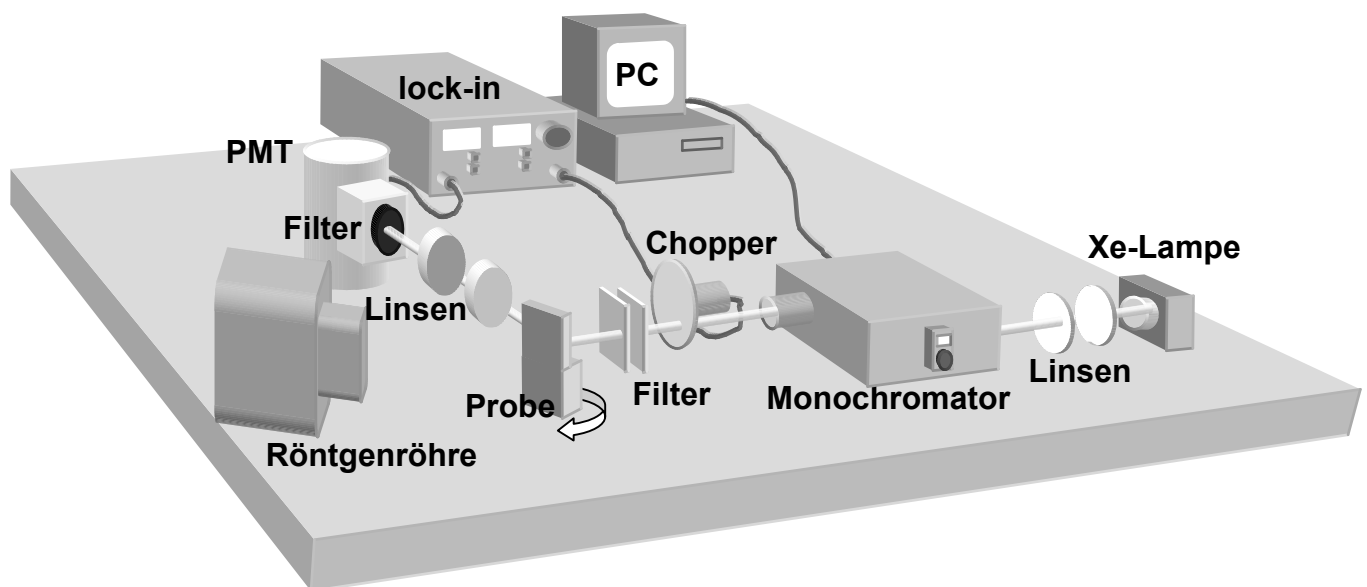


Abb. 17. Aufbau zur Messung der photostimulierten Lumineszenz.

Ein weiterer Effekt der zur Verfälschung der Spektren führen kann, ist die Löschung von Farbzentren während des Auslesens. Durch die Dauer der Messung und die Intensität des Ausleselichtes kommt es während der Messung zwangsläufig zu einer Reduzierung der zur Verfügung stehenden Farbzentren. Mit zunehmender Messdauer bzw. höherer Lichtintensität würde dies zu einem vorzeitigen Abfall des PSL-Signals führen. Die aufgenommenen Maxima der Kurvenverläufe wären in Richtung Startwellenlänge verschoben. Da die Auslesedauer durch das Auslesesystem vorgegeben ist, bleibt nur die Reduktion der Intensität des Ausleselichtes um eine Verfälschung der Spektren zu umgehen. Dazu werden

Metallfilter vor der Probe angebracht, die die Lichtintensität des Ausleselichtes soweit herabsetzen, dass bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen keine Veränderungen im Spektrum beobachtet werden. Als Folge dieser Reduktion muss ein deutlicher Rückgang der Intensität des PSL-Signals in Kauf genommen werden. Um trotzdem ein bestmöglichstes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen, wird die Lock-in-Technik eingesetzt, die eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses um etwa drei Größenordnungen ermöglicht. Dabei moduliert unmittelbar vor der Probe ein optischer Chopper das Stimulationslicht und leitet die Modulationsfrequenz an den Lock-in-Verstärker weiter. Dieser reduziert das vom Photomultiplier (Hamamatsu R4220) detektierte Signal auf die mit der Modulationsfrequenz eintreffenden Lichtquanten. Zur Separation des von der Probe emittierten Lichtes vom Anregungslicht ist eine Filterkombination (Schott, BG1, BG39, UG1) vor dem Photomultiplier angebracht. Die Filterkombination lässt dabei nur Licht in einem Wellenlängenbereich um 390nm passieren, was der Emissionslinie von  $\text{Eu}^{2+}$  entspricht. Die Signalverarbeitung erfolgt über einen Messrechner, der gleichzeitig den Monochromator und den Lock-in-Verstärker ansteuert und als Ergebnis die emittierte Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge aufzeichnet. Um eine Verfälschung der Spektren durch das Lampenspektrum zu vermeiden, ist mit einer kalibrierten Photodiode die spektrale Verteilung des Anregungslichtes ermittelt und das aufgenommene Spektrum entsprechend korrigiert worden.

#### **4.2.2 Integrale PSL**

Bestimmt man das PSL-Signal als Funktion der Zeit bei konstanter Stimulationsintensität, kann durch Integration der gemessenen Kurve ein Maß für die auslesbaren Farbzentren und somit für die Sensitivität der Probe festgelegt werden. Dazu wird der in Abb. 18 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Die Erzeugung der Defekte erfolgt mit der in Kap. 4.1 beschriebenen Röntgenquelle (Polymobil X1426). Als Stimulationslichtquelle dient ein LED-Cluster, bestehend aus sechs in Reihe geschalteten Dioden (Toshiba TLSH 180P) mit einer Emissionswellenlänge von 590nm. Die Ansteuerung der LEDs erfolgt durch ein, mit einem Frequenzgenerator (Aglient 33120A) verbundenen Netzteil. Der Frequenzgenerator erzeugt dabei eine Rechteckkurve mit einer Frequenz von 20MHz bei einer Amplitude von 800mV und einem Offset von 400mV. Gleichzeitig triggert er die LEDs und das Oszilloskop (Tektronix TDS210), welches das Signal des Photomultipliers aufzeichnet. Die

Detektion des emittierten Lichtes erfolgt mit der in Kap. 4.1 beschriebenen Photomultiplier/Filter-Kombination. Das Stromsignal des Photomultipliers wird durch einen Widerstand von  $1\text{M}\Omega$  in ein vom Oszilloskop verwertbares Spannungssignal umgewandelt.

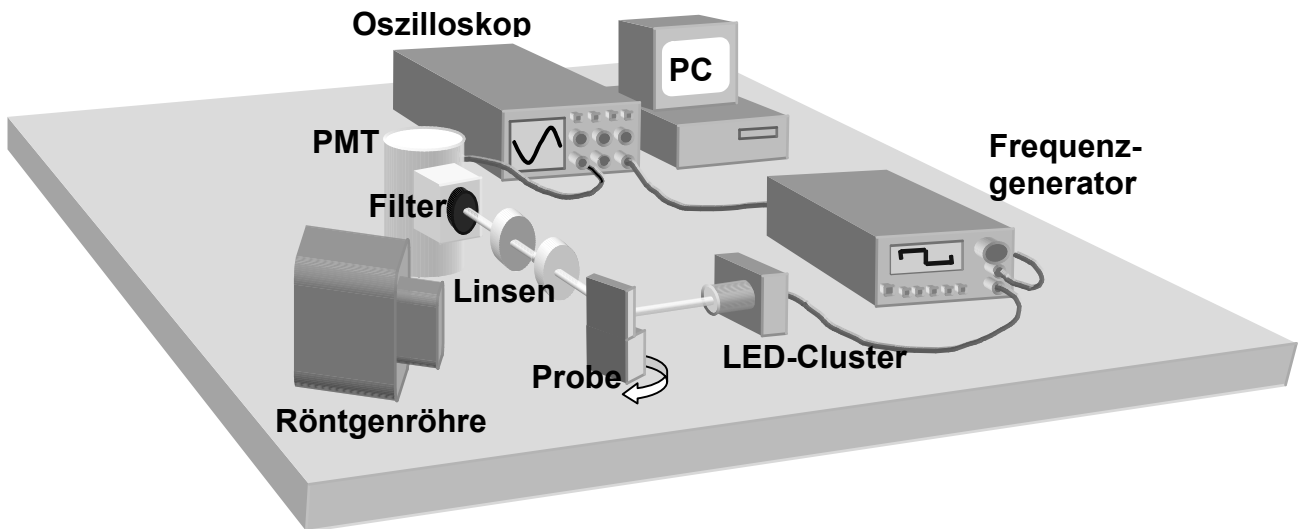


Abb. 18. Aufbau zur Messung der integralen Intensität.

### 4.2.3 Thermolumineszenz

Um die Falltiefe von Defekten und somit die zur Stimulation notwendige Energie zu ermitteln werden mit der in Kap. 4.1 beschriebenen Röntgenquelle zunächst Defekte erzeugt. Durch thermische Aktivierung erfolgt die Initiierung des Rekombinationsprozesses, was zur charakteristischen Europiumemission führt. Je nach Heizrate ergeben sich unterschiedliche Aktivierungstemperaturen, aus denen wie in Kap. 6.5.2 beschrieben die Falltiefe berechnet werden kann. In Abb. 19 ist der verwendete Versuchsaufbau dargestellt. Die Probe liegt während des Bestrahlens auf einem beheizbaren Probenhalter in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Röntgenröhre und zum Photomultiplier. Die Messung der Probentemperatur und die Steuerung der Heizleistung erfolgt mit Hilfe eines Eurothermreglers (2408). Das von der Probe emittierte Licht wird mit einem Photomultiplier der Firma Hamamatsu (R1463) detektiert. Zusätzlich befinden sich ein LED-Cluster bestehend aus sechs in Reihe geschalteten Dioden (Toshiba TLSH 180P) mit einer Emissionswellenlänge von  $590\text{nm}$  vor der Probe. So kann dem Thermolumineszenzsignal ein PSL-Signal

überlagert werden und eine Zuordnung der Fallen zu PSL-aktiven bzw. -inaktiven Zentren erfolgen. Die Unterscheidung des emittierten Lichts vom Anregungslicht wird durch den Einbau eines Filters (Schott BG3) vor dem Photomultiplier erreicht. Um das PSL-Signal dem Thermolumineszenzsignal nicht permanent zu überlagern und so durch Löschung von Defekten das Thermolumineszenzspektrum zu verfälschen, werden die LEDs mit Hilfe eines Frequenzgenerators (Agilent 33120A) und eines Pulsgenerators (HP8114A) gesteuert. Der Frequenzgenerator triggert mit einer Frequenz von 20mHz den Pulsgenerator, der mit einem 50µs Puls die LEDs ansteuert. Alle Proben werden mit definierten Heizraten von 0°C auf 200°C aufgeheizt.

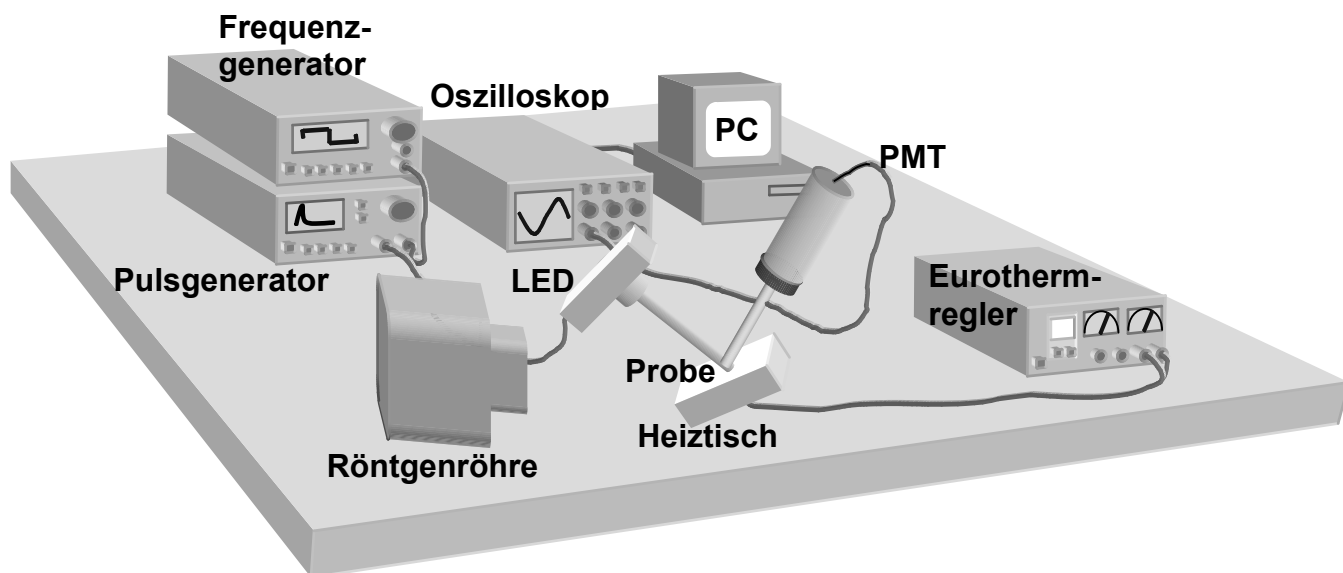


Abb. 19. Aufbau zur Messung der Thermolumineszenz.

#### 4.2.4 Varian Spektrometer

Zusätzlich steht ein kommerzielles Spektrometer der Firma Varian (Cary Eclipse) zur Verfügung. Das Gerät ist mit einer Xe-Lampe als Lichtquelle ausgestattet. Zur spektralen Aufspaltung des Anregungslichts dient ein Gittermonochromator, sowie ein weiterer zur spektralen Analyse des von der Probe emittierten Lichts. Zusätzlich können Filter hinter die Monochromatoren angebracht werden, um Artefakte höherer Beugungsordnungen zu unterdrücken. Die Anregungswellenlänge der mit diesem Gerät aufgenommenen Emissionsspektren beträgt 250 nm. Der Filter hinter dem

Anregungs-Monochromator ist entsprechend in einem Bereich von 290-1100nm transparent.

### 4.3 Scanner

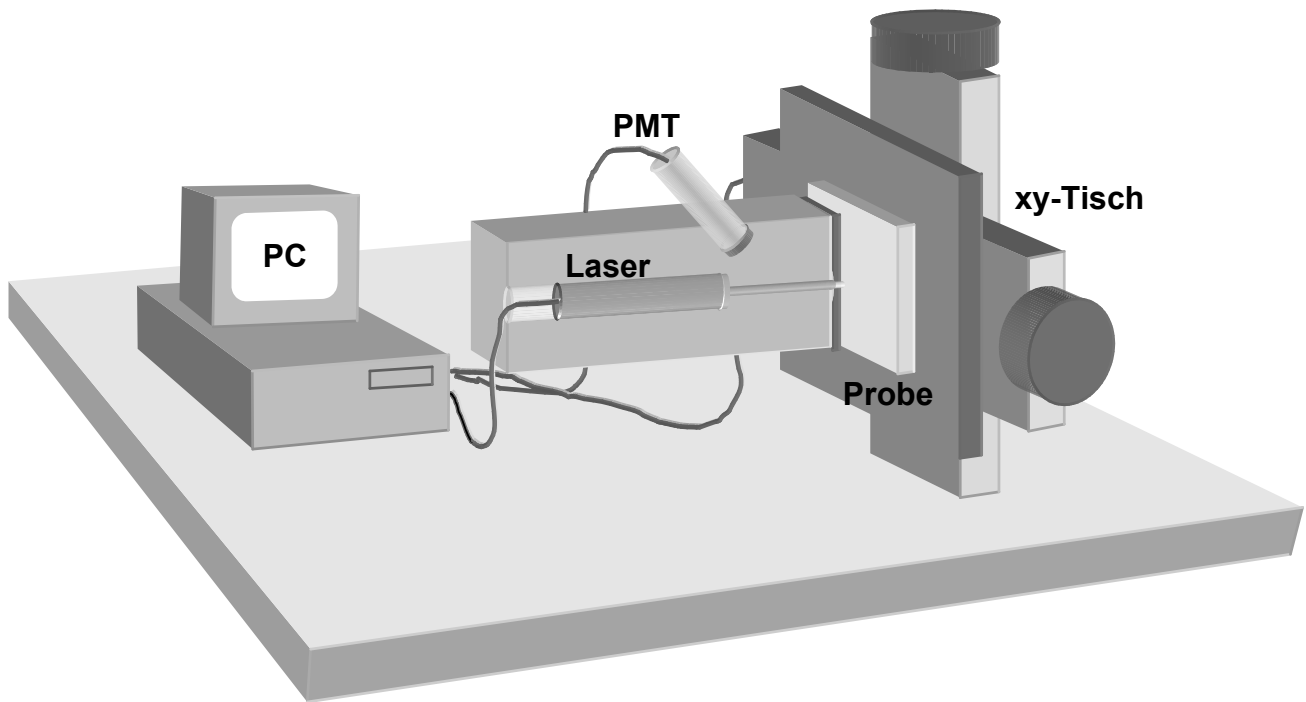


Abb. 20. Scannersystem zur orts aufgelösten Messung des PSL-Signals.

Die Auflösung und die Detective Quantum Efficiency (DQE) der Bildplatten ist mit dem in Abb. 20 dargestellten Scanner ermittelt worden. Zur Stimulation der Proben dient ein Mikropunktlaser (Laser 2000 LAS-MFD-635-5-65) mit einem Strahldurchmesser von  $25\mu\text{m}$ . Der Laserstrahl wird durch eine Aluminiumröhre auf die Probe geleitet, so dass kein zusätzliches Streulicht in die Ulbrichtkugel gelangen kann. Senkrecht zur Ulbrichtkugel befindet sich ein Photomultiplier (Perkin Elmer C944 CMP), der das von der Probe emittierte und in der Ulbrichtkugel gestreute Licht detektiert. Zur Separation des Laserlichts von dem emittierten Licht der Probe ist ein Filter (Schott BG3) vor der Öffnung der Ulbrichtkugel angebracht worden. In dem Filter befindet sich ein Loch, in das die Aluminiumröhre gesteckt ist, so dass der Rauschbeitrag des Laserlichts, welches die Ulbrichtkugel auf dem Weg zur Probe passiert, minimiert wird. Die Probe ist auf einem x-y-Tisch (Micos MT65) befestigt.



Ein Messrechner steuert diesen Tisch und zeichnet orts aufgelöst die Intensität des PSL-Signals auf.

## **4.4 Methoden zur Materialcharakterisierung**

### **4.4.1 Röntgendiffraktometrie**

Die Untersuchung der Phasenzusammensetzung der Proben erfolgt durch Analyse von Pulverdiffraktogrammen, die an einem STOE Pulverdiffraktometer unter Verwendung von Cu-K $\alpha$  Strahlung in Transmissionsgeometrie aufgenommen werden. Ein Zählrohr ermöglicht es gleichzeitig einen Bereich von 30° zu analysieren. Der Anfangswert für 2 Theta liegt bei 20°, so dass die Reflexe in einem Bereich von 20°-50° zugeordnet werden können. Die in diesem Bereich unterschiedlichen Reflexlagen der möglichen Phasen, erlaubt eine eindeutige Zuordnung. Die Referenzreflexlagen der Phasen sind aus der ICDD- Datenbank entnommen worden.

### **4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie/Kathodolumineszenz**

Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgt mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL (6300F). Zusätzlich ist dieses Gerät mit einer Kathodolumineszenzeinheit ausgestattet, die es ermöglicht die Lumineszenz in Folge des Elektronenbeschusses wellenlängenselektiv zu detektieren. Der Elektronenstrahl passiert hierbei durch ein Loch einen Hohlspiegel, der über der Probe angebracht ist. Ein Gittermonochromator zerlegt das durch den Hohlspiegel auf dessen Eintrittspalt gelenkte Licht in seine spektralen Bestandteile und leitet es auf einen Photomultiplier, der das Licht detektiert. Da die untersuchten Proben mit einer Bandlücke von 8eV annähernd keine Leitfähigkeit aufweisen, die Lumineszenz der Oberfläche aber nicht durch Beschichtung mit einer leitfähigen Schicht beeinflusst werden sollte, sind die Bilder bei der geringst möglichen Beschleunigungsspannung von 5kV aufgenommen worden. So kann die Aufladung der Proben minimiert und trotzdem zur Auswertung geeignete Bilder aufgenommen werden.

#### **4.4.3 Partikelgrößenbestimmung**

Die Partikelgröße der verwendeten Ausgangspulver wirkt sich stark auf das Sinterverhalten der Proben aus. Sie ist mit Hilfe eines Laser-Particel-Sizers der Firma Fritsch (Modell Analysette 22) bestimmt worden.

Das Prinzip dieses Geräts basiert auf der Streuung von konvergentem Laserlicht an den in einem geeigneten Medium dispergierten Partikeln. Die Streuung des Laserstrahls ist abhängig von der Partikelgröße. Je nach Wellenlänge des Lichts und der Partikelgröße werden unterschiedliche Theorien zur Berechnung der Partikelgröße verwendet. Im Fall des hier verwendeten HeNe-Laserlichts mit einer Wellenlänge von 633nm erfolgte die Auswertung gemäß Gl.4 nach der Lorenz-Mie-Theorie [FRI].

$$d=1,84 \cdot f \cdot \lambda / R_0 \quad \text{Gl.4}$$

$d$ =Partikeldurchmesser [mm]

$f$ =Brennweite der Abbildungslinse [mm]

$\lambda$ =Wellenlänge der Strahlung [nm]

$R_0$ =Radius der Beugungsringe [mm]

Die Dispergierung erfolgt durch ein mechanisches Rührwerk und einen Ultraschallgeber. Standardmäßig wird Wasser als Dispersionsmittel verwendet. Für die hier verwendeten Pulver ist jedoch MeOH als Dispergierungsmittel verwendet worden, um die Zersetzung von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> durch Wasser zu vermeiden.

#### **4.4.4 Thermoanalyse**

Eine Kenntnis der Phasenumwandlungstemperaturen ist bei der Festlegung von Sinterparametern von entscheidender Bedeutung. Bei der Differentialthermoanalyse (DTA) wird die Temperatur bei einer konstanten Heizrate mit einer Probe verglichen, die in dem entsprechenden Temperaturbereich inert vorliegt. Die bei einer Phasenumwandlung benötigte Energie wird dabei von der Umgebungstemperatur zur Verfügung gestellt. Findet eine Phasenumwandlung statt, erfolgt für die Dauer der Umwandlung keine weitere Temperaturerhöhung in der Probe, wohl aber in der inerten Vergleichsprobe. Ein Vergleich der Temperaturen beider Proben ermöglicht so die Festlegung einer Phasenumwandlung. Die Messungen werden mit einem Gerät der Firma Netzsch AG (Model STA 429) unter Ar-Atmosphäre bei einer

Heizrate von 5K/min durchgeführt. Das Gerät ermöglicht es gleichzeitig eine Thermogravimetrieanalyse (TGA) durchzuführen, so dass gasförmige Reaktionsprodukte quantifiziert werden können. Für die Analyse der Umwandlungspunkte ist die erste Ableitung der DTA, die differenzierte Differentialthermoanalyse (DDTA) verwendet worden, da hier Änderungen in der Steigung deutlicher sichtbar werden.

## 5 Teil I Neue Erkenntnisse über den Speicherleuchtstoff BaFBr:Eu<sup>2+</sup>

Das Speichern von ionisierender Strahlung basiert im BaFBr:Eu<sup>2+</sup> auf der Generierung bzw. Umwandlung von Defekten und ist dementsprechend stark von defektbildenden Mechanismen beeinflusst. Bisherige Untersuchungen führten zu einem Bild, das überschüssig eingebautes Fluor sowie das Vorliegen von Sauerstoff für die Entstehung von F(Br<sup>-</sup>)-Farbzentren verantwortlich macht. Nicht eindeutig geklärt ist der Zusammenhang zwischen Bildung von F(F<sup>-</sup>)-Zentren und überschüssig vorliegenden Bromid-Ionen. In beiden Fällen wird der Stöchiometrie des Systems eine ausschlaggebende Wirkung auf die Ausbildung des Farbzentrentyps zugeschrieben. Die Zusammensetzungen der Phasen eines Systems lassen sich anhand von Phasendiagrammen ablesen, welches für BaFBr bislang nicht bekannt war. Da für dieses System eine Korrelation zwischen Zusammensetzung und Defektbildung angenommen wird, bestand der erste Schritt zur Untersuchung des Systems in der Aufnahme eines binären Phasendiagramms von BaBr<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde anschließend der Einfluss von unstöchiometrischen Ausgangszusammensetzungen auf die Defektbildung untersucht. Weiterhin wurde im Laufe dieser Untersuchungen ein starker Einfluss des Waschprozesses auf die optischen Eigenschaften gefunden und näher untersucht. In den nächsten drei Kapiteln sind zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Die Kombination und Diskussion der Resultate, die zu einer Verfeinerung des bestehenden Modells des Speichermechanismus sowie zu einem Modell für die Bildung von F(F<sup>-</sup>)-Zentren führte, ist nachfolgend in Kap.5.3 beschrieben.

### 5.1 Phasendiagramm BaF<sub>2</sub>/BaBr<sub>2</sub>

Zur Konstruktion des Phasendiagramms wurde die Zusammensetzung der Ausgangspulver BaF<sub>2</sub> (Alpha, 99.9%) und BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Alpha, 99.7%) in 10 Mol%-Schritten variiert und anschließend an den eutektischen Zusammensetzungen und der Zusammensetzung der Mischphase (BaFBr) verfeinert. Vor der Analyse wurden die Pulvermischungen durch einen Sinterschritt unter inerter Atmosphäre (Argon) bei 850°C für bromreiche bzw. bei 950°C für fluorreiche Proben in BaFBr umgesetzt, so

dass eine Verfälschung der Analyse durch die Phasenumwandlungen der Edukte zu BaFBr vermieden wurde.

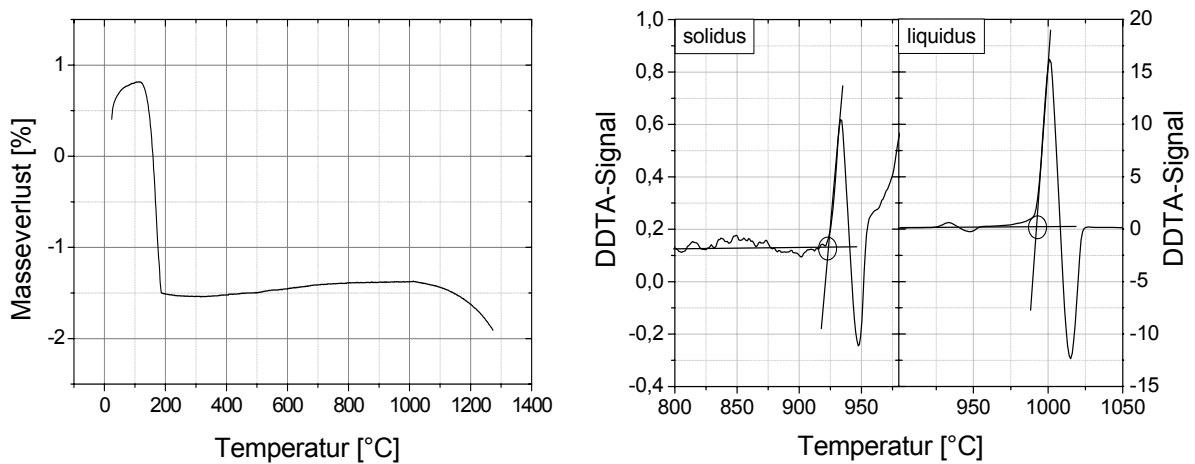


Abb. 21. TGA-Kurve (links) und DDTA-Kurve (rechts) der Probe mit einem BaF<sub>2</sub>:BaBr<sub>2</sub> Verhältnis von 54mol%:46mol%. Die Temperaturen der Phasenübergänge sind durch Kreise gekennzeichnet.

In Abb. 21 (links) ist beispielhaft eine Thermogravimetriekurve dargestellt. Es ist deutlich ein Masseverlust von 2,3% zu erkennen. Dieser Masseverlust basiert auf dem entweichenden Kristallwasser des BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, was durch eine massenspektrometrische Analyse der entweichenden Gase bestätigt werden konnte. Berechnet man den Anteil des Wassers über  $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m / M_{\text{H}_2\text{O}}$  so ergibt sich bei einer Einwaage von 100,69mg ein Wasseranteil von 0,13Mol H<sub>2</sub>O pro Mol BaBr<sub>2</sub>. Dieser Wert weicht deutlich von den zwei Mol ab, die vom Hersteller angegeben werden. Eine Berechnung der Wasseranteile sämtlicher Proben führte zu Werten zwischen 0 und 0,6 Mol, so dass die vom Hersteller angegeben zwei Mol wahrscheinlich den gesättigten Zustand beschreiben. Für die im Phasendiagramm aufgetragenen Zusammensetzungen wurde dieser Effekt berücksichtigt und der tatsächliche BaBr<sub>2</sub>-Gehalt durch den jeweils vorliegenden Wassergehalt korrigiert. Für alle folgenden Synthesen ergab sich daraus die Notwendigkeit, das BaBr<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O vor der Einwaage in einem Vakuumofen bei 200°C zu trocknen, so dass eine verfälschte Einwaage vermieden werden konnte.

Die Phasenumwandlungen wurde anhand der ersten Ableitung der DTA ermittelt, so dass auch geringste Signalunterschiede deutlicher zu erkennen waren. In Abb. 21 (rechts) ist der Verlauf einer solchen DDTA Kurve dargestellt. Die Kurven wurden

sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen aufgenommen. Für die Konstruktion des Phasendiagramms wurden jedoch nur die Kurven während des Aufheizens verwendet, um eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen durch eine eventuell vorliegende unterkühlte Schmelze auszuschließen. Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen wurden durch Extrapolation Tangenten an die Kurven angelegt und aus deren Schnittpunkt die Umwandlungstemperatur definiert (s. Abb. 21 rechts).

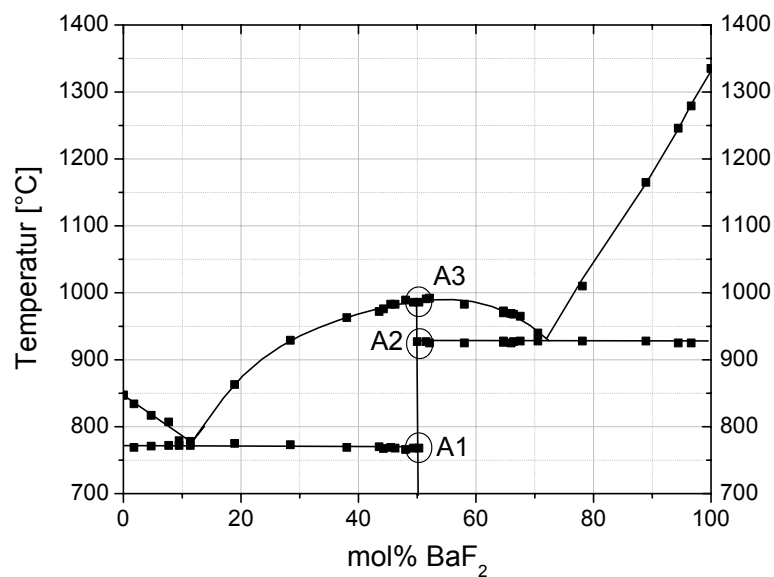


Abb. 22. Phasendiagramm von BaF<sub>2</sub>-BaBr<sub>2</sub>. Die Phasenübergänge von stöchiometrischem BaFBr sind mit A1-A3 gekennzeichnet.

Trägt man die Umwandlungstemperaturen gegen die Zusammensetzung auf, ergibt sich das in Abb. 22 dargestellte Phasendiagramm von BaBr<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>. Es wurden zwei Eutektika bei 12 mol% BaF<sub>2</sub> und bei 73 mol% BaF<sub>2</sub> mit entsprechenden Umwandlungstemperaturen von 775°C bzw. 930°C beobachtet, sowie eine stöchiometrische Mischphase mit einem zugehörigen Schmelzpunkt von 985°C. Der BaF<sub>2</sub>-Gehalt wurde in einem Bereich von 2 Mol% bis 97 Mol% variiert. In diesem Bereich konnte keine Löslichkeit von BaFBr in der reinen BaF<sub>2</sub>- bzw. BaBr<sub>2</sub>-Phase gefunden werden. Eine Betrachtung der Kristallstrukturen lässt dieses Verhalten erwarten, da BaFBr als tetragonales, BaBr<sub>2</sub> als orthorhombisch und BaF<sub>2</sub> als kubisches Gitter mit vollständig unterschiedlichen Gitterkonstanten vorliegen (s. Tab. 6 und Abb. 8, S.14). Die Einbettung von BaFBr in der Matrix von BaF<sub>2</sub> bzw. BaBr<sub>2</sub>

müsste demnach zu einer enormen Gitterverzerrung führen, die energetisch betrachtet nicht zu einer Minimierung der freien Energie des Systems führen kann.

Tab. 6. Gitterkonstanten von BaFBr, BaBr<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>.

Verbindung	Gitterkonstanten			Winkel	Raumgruppe	Quelle
	a[Å]	b[Å]	c[Å]			
BaBr <sub>2</sub>	8,276 (8)	4,956 (4)	9,919 (8)	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Pnma	ICSD
BaFBr	4,508 (4)		7,441 (15)	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P4/nmm	ICSD
BaF <sub>2</sub>	6,1964 (2)			$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Fm-3m	ICSD

ICSD (Inorganic Crystallographic Structure Database, Version 1.2.0, 2003)

Ebenso wie an den Randbereichen wurde auch im Bereich stöchiometrischer Zusammensetzung kein Löslichkeitsbereich für BaBr<sub>2</sub> bzw. BaF<sub>2</sub> im BaFBr beobachtet. Würde ein Löslichkeitsbereich auftreten, hätte dies eine Aufspaltung der Soliduslinien im Bereich der Mischphase zur Folge. Wie in Abb. 23 (links) gezeigt, müsste es ab der Zusammensetzung C1, bei der Mischphasenbildung einsetzt, zur Änderung der Umwandlungstemperatur A2 kommen (B1-B3 im Diagramm). Liegt hingegen kein Mischbereich vor, unterbleibt diese Aufspaltung und es werden für die Gleichgewichtszusammensetzung die drei Umwandlungstemperaturen A1-A3 beobachtet.

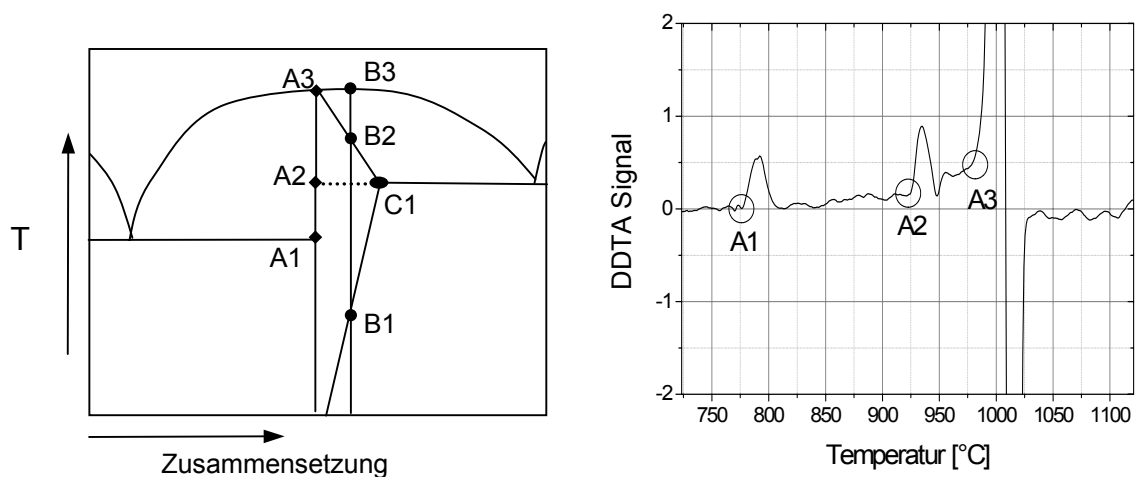


Abb. 23. Links: Phasenübergänge ohne (A1-A3) und mit (B1-B3) Löslichkeitsbereich. DDTA-Kurve der Probe mit stöchiometrischer Zusammensetzung und deren Umwandlungstemperaturen A1-A3 (rechts).

Für das System BaF<sub>2</sub>/BaBr<sub>2</sub> konnten diese, den Soliduslinien entsprechenden Umwandlungstemperaturen, bei stöchiometrischer Zusammensetzung beobachtet

werden. Die zugehörige DDTA-Kurve ist ebenfalls in Abb. 23 (rechts) dargestellt. BaFBr liegt demzufolge ohne Löslichkeitsbereich mit der definierten Zusammensetzung Ba<sub>1</sub>F<sub>1</sub>Br<sub>1</sub> vor. Die Genauigkeit dieser Gleichgewichtszusammensetzung wird durch die Einwaageungenauigkeit bestimmt, die sich bei einer eingewogenen Pulvermenge von 0,1g und einer Einwaageungenauigkeit von 1mg auf einen prozentualen Fehler von 1% beläuft.

## 5.2 Synthese und Eigenschaften von Proben aus BaBr<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> und EuBr<sub>3</sub>

### 5.2.1 Unterschiedliche Zusammensetzung der Ausgangspulvermischungen

Obwohl BaFBr mit einer definierten stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegt, sind Schwankungen in der Zusammensetzung im Bereich der Defektkonzentrationen möglich, die zu den in Kap. 3.3 [KLE95, DIE96, TAK84] beschriebenen Zusammenhängen zwischen Zusammensetzung und gebildetem Farbzentrentyp führen. Allerdings erfolgten bisherige Analysen nicht vor dem Hintergrund, dass BaFBr mit einer definierten Zusammensetzung vorliegt und für eine Untersuchung der Unstöchiometrie nur eine geringe Variation der Zusammensetzung notwendig ist. Ebenso wenig bekannt war bislang die Tatsache, dass kommerzielles BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegt, woraus eine Verschiebung der tatsächlichen Zusammensetzung resultiert. Aus diesem Grund wurden drei Proben mit einer Variation der molaren F:Br-Verhältnisse zwischen 48:52 und 52:48 synthetisiert und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Zunächst erfolgte die Homogenisierung der Edukte BaF<sub>2</sub> (Alpha 99,995%), getrocknetes BaBr<sub>2</sub> (Alpha 99,999%) und EuBr<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Alpha, 99,9 %) in einem Mörser. Der Europiumgehalt wurde mit 0,1mol% bei allen Proben gleich gewählt. Anschließend erfolgte die Umsetzung zu BaFBr:Eu<sup>2+</sup> in den folgenden drei Syntheseschritten:

- a) Sintern der Pulvermischungen im Rohofen unter reduzierender Atmosphäre (die für alle Synthesen immer durch Formiergasfluss Ar95H5 erzeugt wurde) mit folgendem Temperaturprogramm: Aufheizen mit einer Heizrate von 100K/h auf eine Temperatur von 850°C für bromreiche und 950°C für fluorreiche Proben. Die Temperaturen liegen entsprechend des Phasendiagramms über den jeweiligen Soliduslinien, so dass die vorliegende flüssige Phase für eine



Erhöhung der Diffusionsrate und somit für eine schnellere und homogenere Umsetzung sorgte. Nach einer Haltezeit von 3h wurden die Proben mit 100K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

- b) Das umgesetzte Pulvergemisch bestand nach diesem Sinterprozess je nach Überschuss aus BaFBr und einer sekundären Phase aus BaF<sub>2</sub> bzw. BaBr<sub>2</sub>. Zur Entfernung der BaBr<sub>2</sub>-Phase folgte ein Waschprozess mit MeOH (technischer Reinheitsgrad). Da BaBr<sub>2</sub> in MeOH löslich ist, BaFBr hingegen nicht, konnte durch den Waschprozess und einen anschließenden Filterprozess das BaBr<sub>2</sub> vom BaFBr getrennt werden. Eine eventuell vorliegende BaF<sub>2</sub> Phase kann durch einen Waschprozess nicht vom BaFBr separiert werden.
- c) Um ein durch den Waschprozess eventuell herbeigeführtes thermodynamisches Ungleichgewicht zu beseitigen, wurden die Proben abschließend mit folgendem Temperaturprogramm getempert: Aufheizen unter reduzierender Atmosphäre mit einer Heizrate von 100K/h auf 600°C und nach einer Haltezeit von 3h, Abkühlen mit 100K/h auf Raumtemperatur.

### 5.2.2 PSL-Spektren und Diffraktogramme

Alle Proben wurden nach jedem Syntheseschritt mit dem in Kap. 4.1 beschriebenen Aufbau durch die Aufnahme von Photostimulationsspektren auf ihre PSL-Eigenschaften hin untersucht. Die aufgenommenen PSL-Spektren sind in Abb. 24 dargestellt. Trotz der definierten Zusammensetzung von BaFBr ist ein Unterschied der ausgebildeten Farbzentren in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung zu sehen. Bei überschüssig eingewogenem BaBr<sub>2</sub> bildeten sich nach dem Sinterschritt F(F<sup>-</sup>)-Zentren (■ im oberen Diagramm) und im Fall von überschüssig eingewogenem BaF<sub>2</sub> F(Br<sup>-</sup>)-Zentren (■ im unteren Diagramm). Nach dem anschließenden Waschprozess ergaben sich keine Änderungen der PSL-Spektren (○ in den Diagrammen). Erst durch einen weiteren Temperschritt wurde im Fall eines Bromüberschusses die Umwandlung der gebildeten F(F<sup>-</sup>)-Zentren in F(Br<sup>-</sup>)-Zentren beobachtet (Δ im oberen Diagramm). Dieses Verhalten deutet auf einen durch den Waschprozess induzierten, metastabilen Zustand hin, der durch einen Temperschritt stabilisiert werden kann, was mit der beobachteten Zentrenumwandlung einhergeht. Die gebildeten Farbzentren bei Fluorüberschuss änderten sich durch den Wasch- und Temperprozess in ihrem Verlauf nicht, verlieren jedoch an Intensität (Δ im unteren Diagramm).

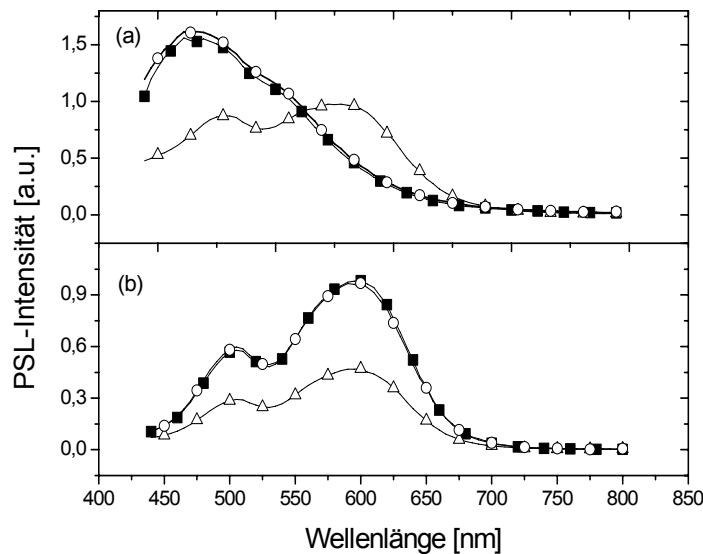


Abb. 24. PSL-Kurven von Proben mit unterschiedlichen Ausgangszusammensetzungen a) Verhältnis von F:Br=48:52 und b) Verhältnis von F:Br=52:48, nach den verschiedenen Syntheseschritten:  
 ■ gesintert, ○ gesintert und gewaschen, △ gesintert, gewaschen und getempert.

Nicht so eindeutig wie im Fall eines Überschusses ist die Ausbildung der Farbzentren bei stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung. In Abb. 25 sind die PSL-Spektren zweier, mit stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung synthetisierter, Proben dargestellt. Eine der Proben wies bereits nach dem Sinterschritt F(Br<sup>-</sup>)-Zentren auf, die sich im Lauf der weiteren Synthese nicht änderten, während die andere Probe zunächst F(F<sup>-</sup>)-Zentren ausbildete, die sich nach dem Wasch- und abschließendem Tempersschritt teilweise in F(Br<sup>-</sup>)-Zentren umwandelten. Die teilweise Umwandlung lässt sich dabei aus dem Verlauf des Spektrums erahnen, der auf eine Überlagerung von F(F<sup>-</sup>)- und F(Br<sup>-</sup>)-Zentren hindeutet (△ im unteren Diagramm).

Zusätzlich zu den oben genannten Proben wurden zwei weitere Proben hergestellt. Diese wurden ausgehend von stöchiometrisch synthetisierten Proben unter Zugabe von 5mol% und 9mol% BaBr<sub>2</sub> thermisch behandelt, so dass der Einfluss des zusätzlichen Broms auf die optischen Eigenschaften untersucht werden konnte. Die Aufheizung erfolgte unter Formiergasfluss mit einer Heizrate von 100K/h auf eine Temperatur von 600°C. Nach einer Haltezeit von 3h erfolgte die Abkühlung mit 100K/h auf Raumtemperatur.

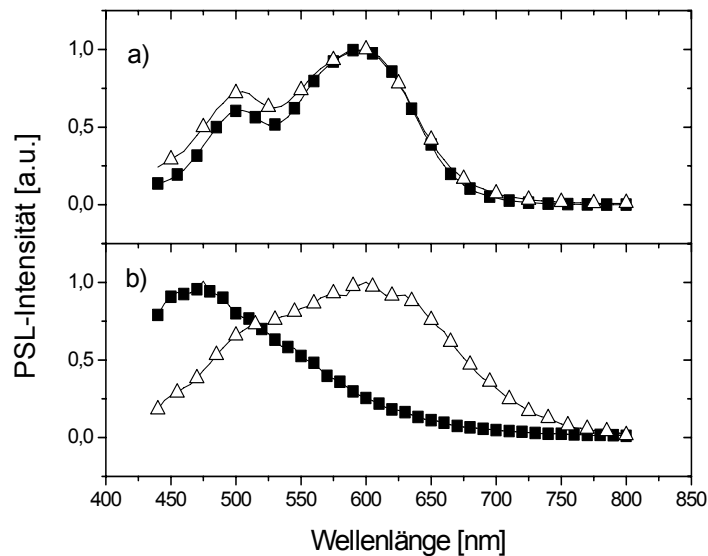


Abb. 25. PSL-Kurven von zwei unterschiedlichen Proben a) und b), beide hergestellt mit stöchiometrischer Ausgangszusammensetzungen nach den verschiedenen Syntheseschritten: ■ gesintert, Δ gesintert, gewaschen und getempert.

Nach der Synthese der stöchiometrischen Probe wurden F(Br<sup>-</sup>)-Zentren beobachtet (■ in Abb. 26), die sich nach thermischer Behandlung im Bromüberschuss in F(F<sup>-</sup>)-Zentren (Δ und ○ in Abb. 26) umwandelten. Es ist somit auch nach einer abgeschlossenen Synthese möglich, die gebildeten Farbzentrentypen durch thermische Behandlung unter Anionenüberschuss zu konvertieren.

Weiterhin kann aus dem Verlauf der PSL-Spektren auf die Defektumgebung geschlossen werden. Wie in Abb. 24 bis Abb. 26 dargestellt, liegen die Maxima der F(F<sup>-</sup>)-Farbzentren nicht bei den in Tab. 5 aufgelisteten Maxima idealer F(F<sup>-</sup>)-Zentren (467nm u. 520nm), sondern sind leicht verschoben. Dies deutet darauf hin, dass eine verzerrte Defektstruktur vorliegt, die zwar wie im Falle der Bromzentren zu den für eine tetragonale Struktur typischen zwei Maxima führt, die allerdings energetisch verschoben vorliegen. Auch in allen weiteren Untersuchungen wurden ausschließlich „verzerrte“ F(F<sup>-</sup>)-Zentren beobachtet, was auf eine grundlegend gestörte Defektstruktur aller F(F<sup>-</sup>)-Zentren schließen lässt.

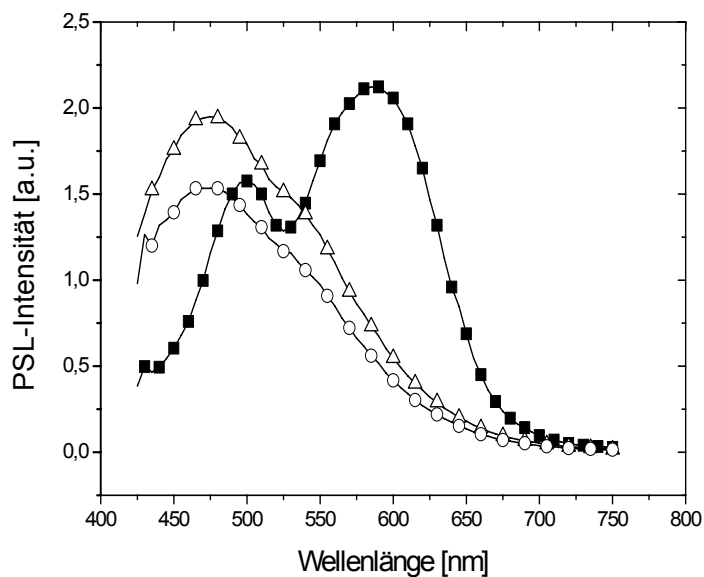


Abb. 26. PSL-Spektren von Proben hergestellt ausgehend von einer stöchiometrischen Ausgangszusammensetzung nach zusätzlicher Behandlung: ■ getempert, Δ getempert unter Zugabe von 5 mol% BaBr<sub>2</sub>, ○ getempert unter Zugabe von 9 mol% BaBr<sub>2</sub>.

Die Phasenzusammensetzung dieser und aller weiteren Proben wurde durch die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen überprüft. In Abb. 27 sind die aufgenommenen Diffraktogramme dargestellt. Da die Nachweisgrenze einer Fremdphase mit der Methode der Pulverdiffraktometrie im Bereich von einigen Prozent liegt, sind eventuell auftretende Reflexe einer BaBr<sub>2</sub>- oder BaF<sub>2</sub>-Phase aufgrund der geringen Fremdphasenkonzentration nur schwach ausgeprägt zu erwarten. Wie aus den Diagrammen entnommen werden kann, traten bereits bei unstöchiometrischen Verhältnissen von 4mol% Überschuss Fremdphasenreflexe nach dem Sinterschritt auf (Abb. 27 links). Nach dem Waschprozess lagen außer bei der BaF<sub>2</sub>-Überschussprobe alle Proben reinphasig vor (Abb. 27 rechts). Im Fall von BaF<sub>2</sub>-Überschuss ergibt sich die beobachtete BaF<sub>2</sub>-Phase aus der Unlöslichkeit von BaF<sub>2</sub> in MeOH. Bromüberschüssige Proben zeigten nach abgeschlossener Synthese keine BaF<sub>2</sub> Fremdphase, bildeten jedoch F(F<sup>-</sup>)-Zentren aus, was auf eine hohe Sensibilität des Systems gegenüber einer Störung des Gleichgewichts hindeutet.

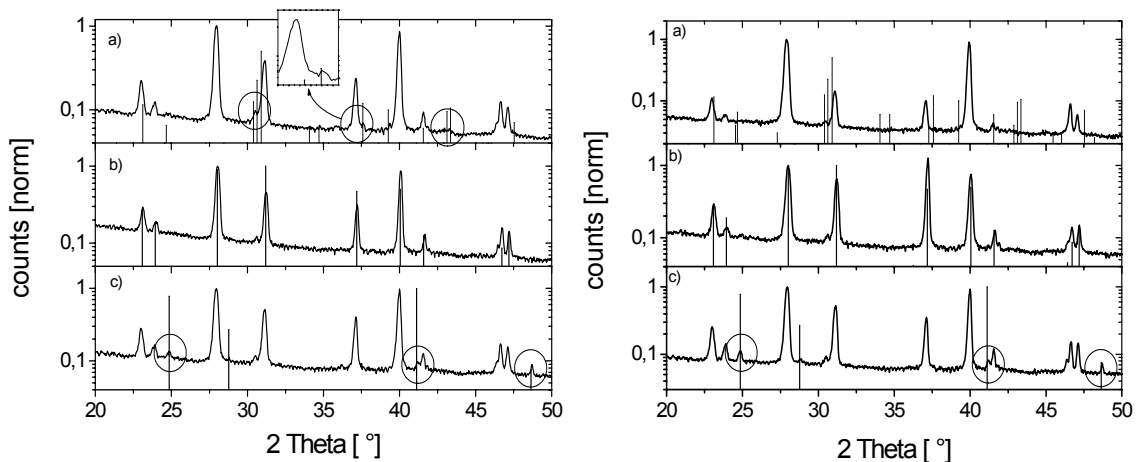


Abb. 27. Diffraktogramme von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung nach dem Sinterprozess (links) und nach dem abschließenden Temperprozess (rechts): a) F:Br=48:52, b) F:Br=1:1, c) F:Br=52:48. In a) sind zusätzlich die Reflexlagen BaBr<sub>2</sub> dargestellt, in b) die Reflexlagen von BaFBr und in c) die Reflexlagen von BaF<sub>2</sub> [ICDD-Datenbank].

### 5.2.3 Einfluss des Waschprozesses

Um die Umwandlung der Farbzentren in Folge des Waschprozesses in bromreichen Proben zu untersuchen, wurde eine Bromüberschussprobe (BaF<sub>2</sub>:BaBr<sub>2</sub>=45:55) mit 0,1mol% Eu-Dotierung analog zu dem in Kap. 5.2 beschriebenen Syntheseweg hergestellt. Vorversuche ergaben, dass sich BaFBr durch den Einfluss von Wasser in BaBr<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> zersetzt. Da MeOH mit technischem Reinheitsgrad mind. 4% Wasser enthält, wurden im folgenden Versuch MeOH/Wassergemische unterschiedlicher Konzentration für den Waschprozess verwendet. Die in Folge der unterschiedlichen Waschlösungen gebildeten Farbzentren sind in Abb. 28 dargestellt. Nach einem Waschprozess in „reinem“ MeOH und einem abschließenden Temperprozess konnte keine Änderung der gebildeten F(F<sup>-</sup>)-Zentren gegenüber der Ausgangsprobe beobachtet werden (● und △ im Diagramm). Verwendet man anstelle von MeOH ein Gemisch aus MeOH und 5 bzw. 10Vol% Wasser für den Waschprozess, wandeln sich die ursprünglich gebildeten F(F<sup>-</sup>)-Zentren in F(Br<sup>-</sup>)-Zentren um (□ und ■ im Diagramm).

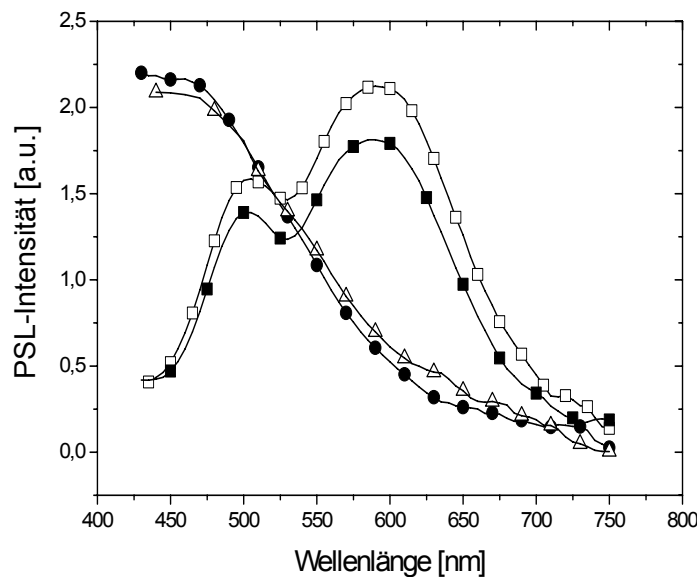


Abb. 28. PSL-Spektren von Proben mit einer Ausgangszusammensetzung von BaF<sub>2</sub>:BaBr<sub>2</sub>=45:55 nach unterschiedlichen Waschprozessen: ● gesintert, gewaschen in MeOH(TG) + getempert, ■ gewaschen in MeOH:H<sub>2</sub>O 95:5 + getempert, Δ gewaschen in MeOH:H<sub>2</sub>O 90:10, □ gewaschen in MeOH:H<sub>2</sub>O 90:10 + getempert.

Eine Erklärung dieses Effekts liefert ein Vergleich der Diffraktogramme einer in reinem MeOH und einer in MeOH/Wassergemisch gewaschenen und getemperten Probe. Die entsprechenden Diagramme sind in Abb. 29 dargestellt. Für die in reinem MeOH gewaschene Probe sind nur die zur BaFBr-Phase gehörenden Reflexe zu beobachten (oberes Diagramm), wobei die in MeOH/Wasser-Gemisch gewaschene Probe eindeutig Reflexe von BaF<sub>2</sub> aufweist (unteres Diagramm). Das Auftauchen einer BaF<sub>2</sub>-Phase kann auf die mit 0,12g/l um fast drei Größenordnungen niedrigere Löslichkeit des BaF<sub>2</sub> im Vergleich zu 104g/l des BaBr<sub>2</sub> [HAN81] zurückgeführt werden. Unter der Voraussetzung, dass sich BaFBr durch das vorliegende Wasser disproportioniert, führen die unterschiedlichen Löslichkeiten dazu, dass sich BaBr<sub>2</sub> in deutlich größeren Mengen löst als BaF<sub>2</sub> und es somit zu einem Überschuss an ungelöstem BaF<sub>2</sub> kommt. Durch das überschüssig vorliegende BaF<sub>2</sub> wird dann ein Zustand erreicht, der dem eines ursprünglich eingewogenen BaF<sub>2</sub>-Überschusses entspricht. Dies hat entsprechend der Ergebnisse des vorherigen Kapitels die Ausbildung der beobachteten F(Br<sup>-</sup>)-Zentren zur Folge. Da die Umwandlung von F(F<sup>-</sup>)-Zentren in F(Br<sup>-</sup>)-Zentren auch ohne Zugabe von Wasser und ohne die Detektion einer BaF<sub>2</sub>-Phase beobachtet wurde, ist dies zum einen auf die geringere BaBr<sub>2</sub>-

Konzentration zurückzuführen und zum anderen verdeutlicht dieses die Sensibilität des Systems gegenüber einer geringfügigen Störung des Gleichgewichts.

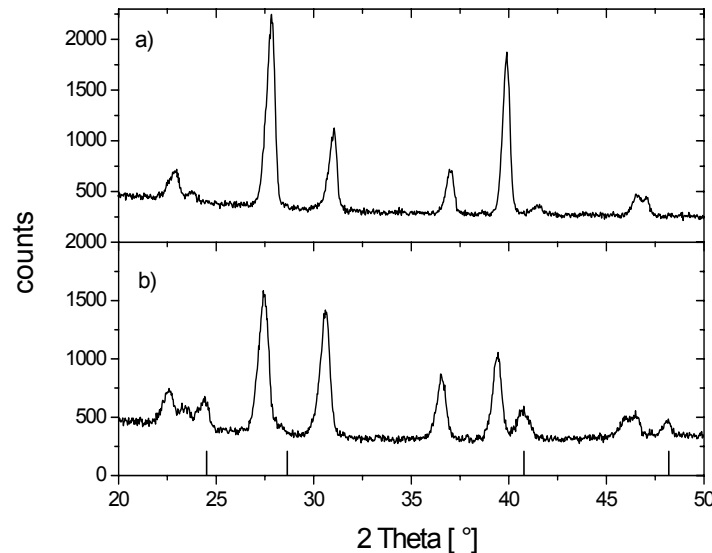


Abb. 29. Diffraktogramme von Proben mit einer Ausgangszusammensetzung von BaF<sub>2</sub>:BaBr<sub>2</sub>=45:55 a) gewaschen in MeOH (TG) für 2h b) gewaschen in einem 50:50 Gemisch aus MeOH und H<sub>2</sub>O für 2h.

#### 5.2.4 Synthese und Eigenschaften von Proben aus NH<sub>4</sub>Br und BaF<sub>2</sub>

Es konnte anhand der Untersuchungen in den beiden letzten Kapiteln gezeigt werden, dass Überschüsse eines Edukts zur Ausbildung von Fremdphasenreflexen führen und dass mit einem vorliegenden Überschuss die Einstellung der gebildeten Farbzentren möglich ist. Um die Gültigkeit dieser Aussagen auch auf andere Syntheserouten, z.B. über die Herstellung mit den Edukten NH<sub>4</sub>Br, BaF<sub>2</sub> und EuBr<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O zu übertragen, wurden zwei Proben unterschiedlicher Zusammensetzung über den in [KLE95] beschriebenen Prozess hergestellt.

Dazu wurden NH<sub>4</sub>Br:BaF<sub>2</sub>-Pulvermischungen mit molaren Verhältnissen von 1:1 und 1,5:1 mit 100K/h auf 850°C unter Inertgasatmosphäre (Argon) erhitzt, dort für 3h ausgelagert und mit 100K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Abschließend folgte ein Tempersschritt unter reduzierender Atmosphäre in dem die Proben mit 100K/h auf 725°C erhitzt, bei dieser Temperatur für 6h ausgelagert und anschließend mit 100K/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurden.

In Abb. 30 sind die PSL-Spektren der Proben dargestellt. Entsprechend der bisherigen Ergebnisse wurden auch hier je nach Zusammensetzung unterschiedliche Farbzentren beobachtet. Im Fall der stöchiometrischen Einwaage wurden F(Br<sup>-</sup>)-Zentren nachgewiesen (■ im Diagramm), was entsprechend der vorherigen Untersuchungen einen Fluorüberschuss des Systems impliziert. Zieht man den geringen Sublimationspunkt von NH<sub>4</sub>Br von 452°C hinzu, liegt der Schluss nahe, dass bereits vor Erreichen der Umwandlungstemperatur NH<sub>4</sub>Br entweicht und so ein Fluorüberschuss erzeugt wird, der wiederum die Ausbildung von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren zur Folge hat. Wiegt man hingegen einen Überschuss an NH<sub>4</sub>Br ein, so dass vor dem Erreichen der Umwandlungstemperatur NH<sub>4</sub>Br im Überfluss zur Verfügung steht, wird ein Bromüberschuss erzeugt, der entsprechend der bisherigen Ergebnisse die beobachtete Ausbildung von F(F<sup>-</sup>)-Zentren (Δ im Diagramm) erklärt.

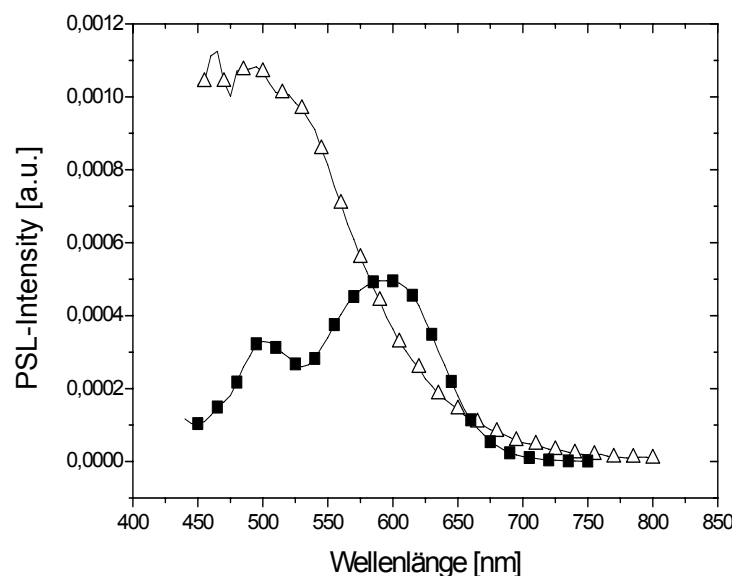


Abb. 30. PSL-Spektren von Proben hergestellt ausgehend von verschiedenen Ausgangszusammensetzungen: ■ stöchiometrisches Verhältnis, Δ molares Verhältnis von NH<sub>4</sub>Br:BaF<sub>2</sub>=1,5:1.

Zieht man die Forderung nach stöchiometrischer Zusammensetzung des BaFBr hinzu, müsste man im Fall der stöchiometrisch eingewogenen Pulvermischung durch das entweichende NH<sub>4</sub>Br und den dadurch generierten BaF<sub>2</sub>-Überschuss BaF<sub>2</sub>-Reflexe im Diffraktogramm erkennen. In Abb. 31 sind die Diffraktogramme der beiden Proben miteinander verglichen. Für die stöchiometrisch eingewogene Probe sind neben BaFBr-Reflexe zusätzliche BaF<sub>2</sub>-Reflexe zu erkennen (Pfeile im oberen Diagramm). Der in [KLE95] beobachtete 10%ige BaF<sub>2</sub>-Überschuss in Form eines



gestörten Kristalls ist somit in Frage zu stellen und kann durch diese Messungen nicht bestätigt werden. Für die unter NH<sub>4</sub>Br-Überschuss hergestellte Probe sind nur die BaFBr-Reflexe zu sehen (unteres Diagramm). Dies verdeutlicht zum einen, dass die in den vorherigen Kapiteln gezogenen Schlussfolgerungen auf die NH<sub>4</sub>Br-Syntheseroute übertragen werden können und zum anderen, dass der niedrige Sublimationspunkt von NH<sub>4</sub>Br die Synthese stark beeinflusst und eine Verschiebung der Stöchiometrie der Einwaage entspricht.

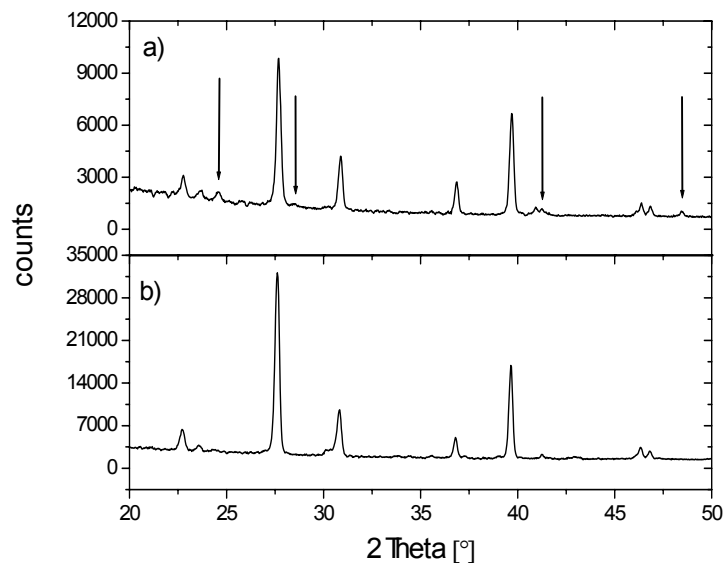


Abb. 31. Diffraktogramme von Proben hergestellt aus a) stöchiometrischen Mischungen von NH<sub>4</sub>Br und BaF<sub>2</sub> und b) 50 mol%iger NH<sub>4</sub>Br-Überschuss. Die BaF<sub>2</sub>-Reflexe sind in a) durch Pfeile markiert.

### 5.3 Modifiziertes Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften

Fasst man die bisher gesammelten Ergebnisse zusammen, lassen sich daraus folgende grundlegende Aussagen ableiten:

- BaFBr hat eine definierte Zusammensetzung ohne makroskopischen Löslichkeitsbereich für BaBr<sub>2</sub> oder BaF<sub>2</sub>.
- Je nach ursprünglich eingewogenem Überschuss lassen sich die unterschiedlichen Farbzentren einstellen.
- Die beobachteten F(F<sup>-</sup>)-Zentren zeigen alle ein Spektrum, das auf eine gestörte Gitterumgebung zurückzuführen ist.

- d) Waschen mit MeOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch führt zur Zersetzung des BaFBr und zur Ausbildung einer BaF<sub>2</sub>-Phase und begünstigt so die Bildung von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren.
- e) Sauerstoff kann unabhängig von einem evtl. eingewogenen Überschuss immer vorhanden sein und begünstigt immer die Bildung von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren (Untersuchungen im Fachgebiet [ZIM00] und [SCH01]).

Da BaFBr mit einer definiert stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegt, beschränkt sich eine Variation der Zusammensetzung auf eine Verschiebung der natürlich vorliegenden Defekte. Die Auswirkungen eines Anionenüberschusses auf die vorliegenden Defekte lässt sich wie folgt darstellen:

Bietet man dem System BaFBr eine Anionensorte im Überschuss an, wird zunächst die Leerstellenkonzentration der überschüssigen Anionensorte reduziert, bevor weitere Anionen auf den für die Anionensorte fremden Gitterplätzen inkorporiert werden. Betrachtet man im Fall von BaFBr die Möglichkeiten, die ein zusätzliches Anion besitzt, sich im Gitter einzubauen, so erscheint es klar, dass überschüssige Anionen der einen Sorte nur auf Anionenplätzen der anderen Sorte eingebaut werden können, da nur so die Gitterneutralität gewahrt werden kann. Bromid-Ionen haben demnach nur die Möglichkeit, auf Fluorplätzen eingebaut zu werden und umgekehrt können Fluorid-Ionen nur auf Bromplätzen eingebaut werden. In Abb. 32 ist dies für die beiden möglichen Überschüsse dargestellt.

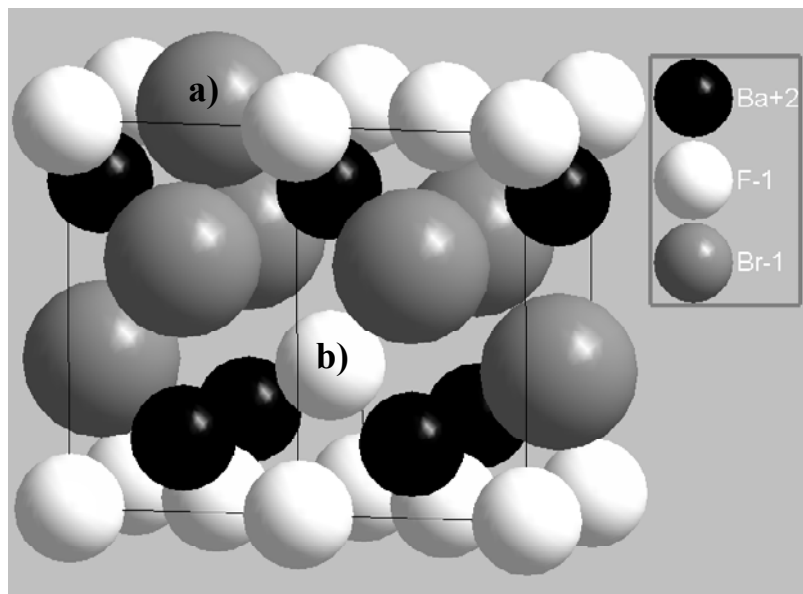


Abb. 32. Darstellung von a) überschüssigem Brom auf einem Fluorplatz und b) überschüssigem Fluor auf einem Bromplatz.

Die Radienverhältnisse in der Abbildung entsprechen dabei den tatsächlichen Ionenradien. Es ist deutlich der Unterschied zwischen den beiden Ionenradien von Fluor (140pm) und Brom (200pm) zu erkennen. Geht man von einem realen Gitter aus, würde das mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer messbaren Gitterverzerrung führen. Im Fall von Bromüberschuss würde es aufgrund des größeren Radius zu einer Aufweitung des Gitters kommen, infolgedessen die Bindungen in unmittelbarer Nachbarschaft des Broms gelockert würden. Im Fall eines Fluorüberschusses befindet sich ein im Verhältnis zum regulären Bromid-Ion kleineres Fluorid-Ion auf dem Brom-Gitterplatz. Dem Fluorid-Ion steht demnach mehr Raum zur Verfügung, was zu einer erhöhten Beweglichkeit und einer daraus resultierenden geringeren Bindungsenergie des Fluorid-Ions führen sollte. Initiiert man in einem solchen, sich im Überschuss befindlichen System den Speichermechanismus, werden durch die applizierte Strahlung Defekte in Form von Anionenleerstellen erzeugt oder Elektronen werden von einem Anion getrennt und besetzen bereits bestehende Anionenleerstellen. Betrachtet man beide Prozesse für ein überschüssiges System, ist im Fall eines Fluorüberschusses das auf dem Bromplatz befindliche Fluorid-Ion leichter von seinem Platz zu verdrängen. Wird das Fluorid-Ion von seinem Platz verdrängt, entsteht eine Bromleerstelle, die entweder durch die Besetzung mit dem Elektron desselben Fluorid-Ions ein  $F(Br^-)$ -Zentren bildet, oder durch ein strahlungserzeugtes Elektron gebildet wird. Für den Fall eines Bromüberschusses ergibt sich ein umgekehrtes Bild. Die in der Umgebung des überschüssigen Broms befindlichen Fluorid-Ionen bzw. deren Elektronen lassen sich durch das lokal aufgeweitete Gitter leichter von ihrem Platz verdrängen. Wird das Fluorid-Ion verdrängt, kann die entstandene Leerstelle durch Besetzung mit einem Elektron in ein  $F(F^-)$ -Zentrum umgewandelt werden. Die entstandene Leerstelle ist durch die verzerrte Umgebung gestört und führt folglich zu einem nicht idealen PSL-Spektrum, (s. PSL-Spektren der vorherigen Kapitel). Wird nur das Elektron eines Fluorid-Ions von seinem Platz verdrängt, steht durch den Bromüberschuss eine erhöhte Konzentration an Fluorleerstellen zur Verfügung, was ebenfalls zur Bildung von  $F(F^-)$ -Zentren führt.

Im Fall einer Sauerstoffinkorporation wurden Sauerstoff-Ionen auf Fluorplätzen mit benachbarten Bromleerstellen nachgewiesen [SCH01]. Für die Bildung von  $F(Br^-)$ -Zentren wirkt sich eine solche Defektanordnung durch die Bildung von Bromleerstellen positiv aus, da diese durch die notwendige Ladungskompensation bereits

mit einem Elektron des Sauerstoffs kompensiert sind und somit ohne Verschiebung des Fluorid-Ions ein F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum bilden. Unterstützt wird dieser Einfluss durch weitere, im Fachgebiet durchgeführte Analysen [ZIM00]. Die Bestimmung einer optimalen Sauerstoffkonzentration steht allerdings noch aus, so dass dieser Effekt nur qualitativ gewertet werden kann.

Einen weiteren Einfluss auf die Zentrenbildung übt der Waschprozesses aus. Ihm können zwei Einflüsse zugeordnet werden: Zum einen führt er zu einer Verschiebung der Stöchiometrie, da es durch den im MeOH enthaltenen Wasseranteil zur Zersetzung von BaFBr kommt und die erhöhte Löslichkeit von BaBr<sub>2</sub> zu einer erhöhten Konzentration an BaF<sub>2</sub> im Filtrerrückstand führt. Zum anderen ist eine Reaktion des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs mit dem BaFBr Gitter möglich, der den oben beschriebenen, F(Br<sup>-</sup>)-Zentren bildenden Einfluss des Sauerstoffs zur Folge hat. Insgesamt lassen sich somit drei den Defektbildungsmechanismus beeinflussende Faktoren festlegen:

Tab. 7. Einflussparameter auf den Bildungsmechanismus von F-Zentren im BaFBr:Eu<sup>2+</sup>.

	Bromüberschuss	⇒	Bildung von F(F <sup>-</sup> )-Zentren
Unstöchiometrie	⇕		
	Fluorüberschuss	⇒	Bildung von F(Br <sup>-</sup> )-Zentren
Waschprozess MeOH/H <sub>2</sub> O	⇕		
Sauerstoff	Inkorporation auf Fluorplätzen	⇒	Bildung von F(Br <sup>-</sup> )-Zentren

Zieht man aus diesen Zusammenhängen die Konsequenz für einen optimalen Syntheseprozess, ergibt sich ein F(Br<sup>-</sup>)-Zentren bildender Speicherleuchtstoff, wenn eine Ausgangszusammensetzung mit geringem Fluorüberschuss angesetzt wird, der Waschprozess mit einem MeOH/Wassergemisch durchgeführt wird oder wenn zusätzlich Sauerstoff in das Gitter eingebaut wird, was z.B. durch Zugabe von BaO oder Tempern in Sauerstoffatmosphäre denkbar wäre.

## 5.4 Korrelation zwischen H- und V<sub>K</sub>-Zentren

Ungeklärt ist bislang, welche Art von Lochfallen in welchem Maße gebildet werden. In [SCH98] wurden im Fall eines Fluorüberschusses sowohl V<sub>K</sub>(Br<sub>2</sub><sup>-</sup>)- und H(F<sub>2</sub><sup>-</sup>)-Zentren nachgewiesen, im Fall stöchiometrischer Zusammensetzungen hingegen nur V<sub>K</sub>(Br<sub>2</sub><sup>-</sup>)-Zentren. Um die gebildeten Lochzentrentypen zu quantifizieren, wurde eine mit dem molaren Verhältnis BaF<sub>2</sub>:BaBr<sub>2</sub> von 52:48 synthetisierte Probe bei unterschiedlichen Temperaturen bestrahlt und ihre PSL-Eigenschaften untersucht. Bei unterschiedlichen Bestrahlungs- und Auslesetemperaturen können die gebildeten Defekte dabei wie folgt unterschieden werden: Wird eine Probe bei Raumtemperatur bestrahlt, entstehen sowohl H-Zentren als auch V<sub>K</sub>-Zentren. Die Energie der aufgebrachten Strahlung kann also ein Elektron von einem Anion unter Bildung eines V<sub>K</sub>-Zentrums trennen oder ein Anion wird durch eine zusätzliche phononische Impulsübertragung von seinem Platz verdrängt und es kommt zur Bildung eines H-Zentrums. Für beide Defekte bestehen zwei Möglichkeiten im Gitter stabilisiert zu werden. Entweder sie werden in Tunnelreichweite eines Europium-Ions stabilisiert und bilden somit einen korrelierten Defekt [SEG88], oder sie werden außerhalb der Tunnelreichweite eines Europium-Ions stabilisiert und bilden entsprechend einen unkorrelierten Defekt. Wird eine bei Raumtemperatur bestrahlte Probe auch bei Raumtemperatur ausgelesen leisten alle vier möglichen Defekte einen Beitrag zur PSL. Wird die Probe vor dem Auslesen auf 4K (LHeT) abgekühlt, leisten nur noch die korrelierten Defekte einen Beitrag zur PSL, da durch die tiefen Temperaturen der thermisch initiierte Übergang von Elektronen ins Leitungsband unterbunden wird. Die Elektronen eines unkorrelierten Defekts haben somit keine Möglichkeit zur Rekombination und es tragen nur korrelierte H- und V<sub>K</sub>-Zentren zur PSL bei. Liest man bei dieser Temperatur alle korrelierten Farbzentren aus und erwärmt die Probe anschließend auf Raumtemperatur, bleibt nur noch der unkorreliert vorliegende Anteil der gebildeten Defekte übrig, der einen Beitrag zur PSL leisten kann.

Kühlt man die Probe vor der Bestrahlung auf 4K ab, werden die Gitterschwingungen eingefroren. Es fehlen folglich die zur Bildung von H-Zentren notwendigen Phononen und folglich können nur V<sub>K</sub>-Zentren gebildet werden. Liest man nach der Bestrahlung bei 4K alle Farbzentren aus, erhält man den Beitrag, den korrelierte V<sub>K</sub>-Zentren zur PSL beitragen. Erwärmt man anschließend auf Raumtemperatur und liest erneut alle Farbzentren aus, bleiben nur noch unkorrelierte V<sub>K</sub>-Zentren übrig. Die durch die

unterschiedliche Temperaturbehandlung entstehenden Fallentypen sind in Tab. 8 aufgelistet.

Tab. 8. Fallenbildung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Experiment	Bestrahlungs- temperatur	Fallenbildung	Auslese- temperatur	Ausgelesene Fallen	Messwerte aus integrierter PSL
E1	RT	$V_{k,korr}/V_{k,unkorr}$ $H_{korr}/H_{unkorr}$	RT	$V_{k,korr}/V_{k,unkorr}$ $H_{korr}/H_{unkorr}$	44,8
E2	RT	$V_{k,korr}/V_{k,unkorr}$ $H_{korr}/H_{unkorr}$	4K	$V_{k,korr}$ $H_{korr}$	12,5
E3			RT	$V_{k,unkorr}$ $H_{unkorr}$	16,6
E4	4K	$V_{k,korr}/V_{k,unkorr}$	4K	$V_{k,korr}$	35,3
E5			RT	$V_{k,unkorr}$	17,9

Die Anzahl der pro Bestrahlung gebildeten Defekte kann durch Messung des gesamten PSL-Signals bestimmt werden. Dazu wird das PSL-Signal als Funktion der Zeit bei konstanter Ausleselichtintensität gemessen. Eine anschließende Integration der PSL-Kurve ergibt ein Maß für die Anzahl der gebildeten Fallen. Für diese Untersuchungen wurden für alle Experimente eine Dosis von 800mGy aufgebracht.

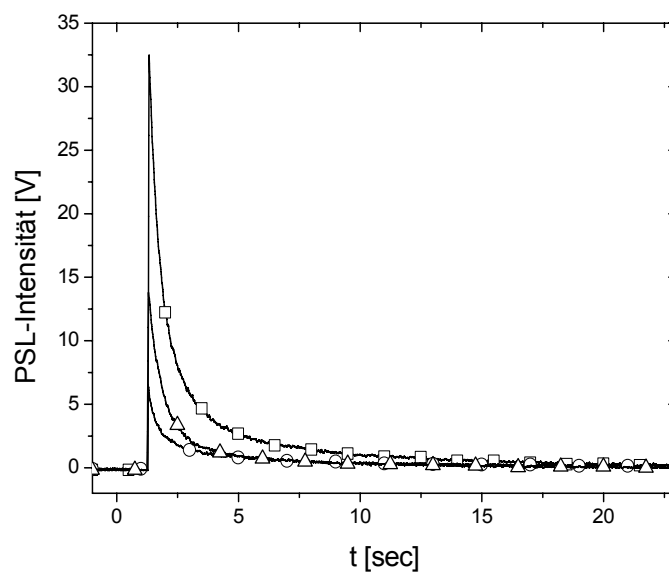


Abb. 33. Abklingverhalten der PSL für verschiedene Temperaturprogramme: □ E1, ○ E2, △ E3 (s. Tab. 8).

In Abb. 33 sind exemplarisch die PSL-Verläufe für verschiedene Temperaturprogramme dargestellt. Die aus den Integrationen der Kurven berechneten Werte sind ebenfalls in Tab. 8 aufgelistet.

Vergleicht man die Werte der bei tiefer Temperatur ausgelesenen unkorrelierten Zentren der Experimente E3 (bei RT bestrahlt) und E5 (bei 4K bestrahlt), so erkennt man, dass die Zentrenzahl im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich angenommen werden kann. Bildet man den Mittelwert aus diesen beiden Messungen, ergibt sich daraus eine Anzahl von 17,25 für die unkorrelierten  $V_K$ -Zentren. Da bei der 4K-Bestrahlung keine unkorrelierten H-Zentren gebildet werden können, ist der Schluss erlaubt, dass sich bei RT ebenfalls keine unkorrelierten H-Zentren bilden. Bei der Messung der korrelierten Zentren zeigt sich aus einem Vergleich von Experiment E4 (RT-bestrahlt) und E2 (Bestrahlung bei 4K) ein um 22,8 niedrigerer Wert für diese Zentrenart. Dieses lässt auf eine ausgeprägte Instabilität korrelierter  $V_K$ -Zentren schließen und entspricht einem Fading-Effekt, der auf der Annahme basiert, dass Defekte durch thermische Aktivierung spontan rekombinieren können. Berücksichtigt man den oben erhaltenen Mittelwert für die unkorrelierten  $V_K$ -Zentren im Experiment E1 (Bestrahlung bei RT), so errechnen sich daraus 27,55 korrelierte Lochfallen. Unter der Annahme, dass bei 4K kein Fading von korrelierten  $V_K$ -Zentren stattfindet und dass alle bei RT gebildeten korrelierten Lochfallen  $V_K$ -Zentren sind, bedeutet dies, dass in der Zeitspanne zwischen Bestrahlung und Start des Experiments (15s) bereits 7,75 korrelierte  $V_K$ -Zentren zerfallen sind. Damit ließe sich bei einer exponentiellen Abnahme eine Zeitkonstante von  $\tau=60,5s$  berechnen. Dies würde bedeuten, dass nach der Zeit, die man benötigt um die Probe von RT auf 4K abzukühlen (ca.1h), keine nennenswerte Anzahl an korrelierten  $V_K$ -Zentren mehr vorhanden sein sollte. Da man aber in Experiment E2 (RT-Bestrahlung und Auslesung bei 4K) aber immer noch 12,5 korrelierte Zentren beobachtet, könnte man spekulieren, dass der in E2 beobachtete Wert von 12,5 einem anderen Lochzentrentyp entspricht, z.B. einem korrelierten H-Zentrum. Der für die korrelierten  $V_K$ -Zentren berechnete Anteil von 27,55 würde sich demnach auf 15,05 reduzieren, was zu einer neuen Zeitkonstante von  $\tau =17,6s$  für den Zerfall korrelierter  $V_K$ -Zentren führt. Der aus diesen Ergebnissen abgeleitete Anteil der verschiedenen Lochfallen ist in Tab. 9 dargestellt.

Tab. 9. Anteile der unterschiedlichen Lochfallen

Fallentyp:	Anteil [a.u.]:
Korreliert:	
V <sub>K</sub>	35,3 ( $\tau = 17,6\text{s}$ )
H	12,5
Unkorreliert:	
V <sub>K</sub>	17,25
H	-

Diese Ergebnisse basieren auf der Annahme, dass nur korrelierte V<sub>K</sub>-Zentren spontan zerfallen. Sollten die anderen Lochfallen ebenfalls einen Fading-Effekt aufweisen, wäre eine Auswertung mit den hier vorhandenen Daten nicht möglich.



## 6 Teil II Synthese keramischer NIPs

### 6.1 Synthese von Keramiken

Definiert man eine Keramik als nichtmetallisch anorganischen Werkstoff, umfasst diese Definition sowohl traditionelle oder „klassische“ Keramiken wie Sanitärkeramik oder Haushaltskeramik als auch Hochleistungskeramiken wie z.B. Schneidkeramiken, Piezoelemente oder Biokeramiken. Jede dieser Keramiken zeichnet sich durch eine bestimmte Eigenschaft wie Hochtemperaturbeständigkeit, Verschleißbeständigkeit, Ionenleitfähigkeit oder optische Eigenschaften aus. Die Eigenschaften werden dabei durch den Herstellungsprozess sowie das verwendete Material bestimmt. Die Fülle der zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien und die Anzahl unterschiedlicher Keramiktypen eröffnet eine enorme Anzahl individueller Syntheserouten. Trotzdem kann man unabhängig von den geforderten Eigenschaften und Materialien den Herstellungsprozess in 4 grundlegende Schritte gliedern:

- Pulversynthese
- Pulveraufbereitung
- Verarbeitung zum Grünkörper
- Verdichtung des Grünkörpers durch Sintern zum keramischen Bauteil bis nahe an die theoretische Dichte

Die einzelnen Schritte unterscheiden sich in ihrer Methodik und passen sich dabei an die geforderten Eigenschaften, die Umgebungsbedingungen und die zur Verfügung stehenden Herstellungsanlagen an. Die ersten beiden Schritte dienen dazu, ein Pulver herzustellen, dass sich zur Synthese eines Grünkörpers eignet. Bezogen auf den hier verwendeten Syntheseweg über die mechanische Vorverdichtung von Pulvermischungen, stellt die Grünkörperherstellung eine der empfindlichsten Momente während der Synthese dar und bestimmt letztendlich über deren Erfolg bzw. Misserfolg. Den Pulvereigenschaften wird daher eine besondere Bedeutung zuteil. Sie müssen zum einen so gestaltet werden, dass die fertige Keramik die gewünschte Eigenschaft aufweist und zum anderen ein kantenstabiler Grünkörper hergestellt werden kann. Außer der Kantenstabilität muss der Grünkörper noch einige weitere Forderungen erfüllen, um zu einer Keramik weiterverarbeitet werden zu können. Da sich aus diesen Forderungen die Pulvereigenschaften ableiten, sollen

diese hier zunächst dargestellt werden. Die Homogenität des Grünkörpers bestimmt die Stabilität der gesinterten Keramik. Liegen z.B. Inhomogenitäten im Grünkörper vor, treten während der abschließenden Verdichtung unterschiedliche Schrumpfraten auf, die zu Spannungen und letztendlich zum Versagen des Bauteils führen können. Um diese Spannungen zu vermeiden, sollte die Verdichtung der Pulvermischung in einen möglichst homogenen Grünkörper resultieren, so dass eine einheitliche Schrumpfrate im Bauteil erreicht wird. Weiterhin kommt es während des Sinterns zur diffusionsgesteuerten Umlagerung von Material, in Folge dessen es zur Verdichtung des Bauteils kommt. Verbunden mit der Verdichtung ist die Schrumpfung des Bauteils und die Schließung von Poren. Beide Eigenschaften sind in jedem Grünkörper vorhanden, dessen Dichte nicht der theoretisch möglichen entspricht. Das in den Poren enthaltene Gas entweicht dabei in die Umgebung, bis die Poren geschlossen sind und die maximal mögliche theoretische Dichte erreicht wird. Um eine ungehinderte Ausgasung zu erreichen, sollten die Poren ein miteinander vernetztes, nach außen hin offenes dreidimensionales Netzwerk bilden. So wird der direkte Gasaustausch mit der Umgebung ermöglicht, ohne dass das Gas durch das feste Material diffundieren muss. Aus diesen Forderungen ergeben sich für die zur Grünkörpersynthese verwendeten Pulver folgende Eigenschaften:

- Eine agglomeratfreie Pulvermischung führt zu homogenen Presslingen und verhindert die Bildung geschlossener Poren. Die Bindekräfte zwischen den Teilchen sollten daher nicht zu hoch sein, so dass eine Agglomeration verhindert werden kann, aber auch nicht zu gering, so dass stabile Grünkörper hergestellt werden können. Eventuell muss ein optimaler Zustand durch Zugabe geeigneter Hilfsmittel (Binder) erreicht werden.
- Kleine Korngrößen ermöglichen die Herstellung dichter Grünkörper und reduzieren somit das durch das Sintern zu verdichtende Volumen. Zusätzlich wird durch die hohe Oberflächenspannung kleiner Partikel ein höheres Sinterpotential erreicht [HER50].

Liegen die Pulver nicht in geeigneter Form vor, müssen sie durch Zugabe von Stabilisatoren zu Agglomeratverhinderung, Bindern zur mechanischen Stabilisierung der Grünkörper, oder Mahlprozessen zur Korngrößenminimierung aufgearbeitet werden. Ideale Pulvereigenschaften und gewünschte Keramikeigenschaften führen letztendlich zu einem Kompromiss zwischen optimalen Pulverbedingungen und realisierbarer Prozessführung.

Liegen die Pulver in geeigneter Form vor, haben sich zur mechanischen Verdichtung standardmäßig einige Formgebungsverfahren etabliert:

- Trockenpresstechnologien zur Grünkörperverdichtung mit mechanischen oder hydraulischen Pressen: Die Pulver werden dazu in Pressmatrizen gefüllt und unter uniaxialer Belastung zum Grünkörper vorverdichtet. Je nach Pulver werden Binder zur mechanischen Stabilisierung der Grünkörper zugegeben, die vor der abschließenden Verdichtung durch einen Entbinderungsschritt entfernt werden müssen. Diese Technologien sind aufgrund der uniaxialen Belastung auf einfache geometrische Formen beschränkt.
- Kaltisostatische Pressverfahren bedienen sich einer elastischen Matrice auf Elastomerbasis, in die die Pulver gefüllt und in einer Arbeitsflüssigkeit (z.B. Öl) isostatisch verdichtet werden. Dadurch ist es möglich, auch geometrisch kompliziertere Grünkörper herzustellen.
- Die Verdichtung kann außerdem unter Anwendung hoher Temperaturen und hoher Drücke erfolgen, so dass viskose Fließprozesse zur Verdichtung genutzt werden können.

Außer diesen mechanischen Verdichtungsverfahren gibt es noch weitere Verfahren zur Grünkörpersynthese wie z.B. das Gießverfahren, bei dem schlickerförmige Pulver/Flüssigkeitsmischungen in Formen gegossen werden und anschließend die Trägerflüssigkeit, z.B. durch Trocknung, entfernt wird. Weitere Prozesse sind z.B. plastische Formgebungsverfahren wie Spritzgießen oder Strangpressen, Sol-Gel-Verfahren oder Polymerpyrolyse. Für detailliertere Informationen bezüglich dieser Verfahren wird auf die Literatur [MIC94] verwiesen.

Die erhaltenen Grünkörper werden abschließend durch einen Sinterschritt bis nahe an die theoretische Dichte verdichtet. Dazu werden die Grünkörper in einem Ofen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ausgelagert. Die Verdichtung erfolgt durch diffusionsbedingte Umlagerungsprozesse, bei denen es zur Schließung der Poren kommt. Je nach Bedarf können während dieses Prozesses die Umgebungsbedingungen variiert werden, z.B. durch reduzierende oder oxidierende Atmosphären oder durch Über- oder Unterdruck.

## 6.2 Voruntersuchungen

### 6.2.1 Pulvereigenschaften

Wie bereits erwähnt steigt mit kleiner werdender Korngröße die Sinteraktivität der Ausgangspulver. Die Charakterisierung der Korngrößenverteilung stellt demnach ein geeignetes Mittel zur Abschätzung des Sinterpotentials dar. Eine entsprechende Untersuchung erfolgte mit kommerziellen Gd-Verbindungen in Verbindung mit  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , das auf zwei unterschiedliche Routen synthetisiert wurde. Die in Teil I gewonnenen Ergebnisse bilden dabei eine gute Basis.

- **Sinterverfahren:** Ausgehend von Pulvermischungen aus den Komponenten  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$  und  $\text{EuBr}_3$ , mit 4%igem  $\text{BaF}_2$ -Überschuss, erfolgte die Umsetzung der Pulver zu  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  unter reduzierender Atmosphäre in einem Rohofen bei  $800^\circ\text{C}$  für 5h. Die Heiz- und Abkühlrate betrug  $100\text{K/h}$ . Um die Verfälschung der Einwaage durch den schwankenden Kristallwassergehalt des  $\text{BaBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s zu vermeiden, erfolgte zuvor ein Trockenprozess in einem Vakuumofen bei  $200^\circ\text{C}$  und 1mbar für 10h. Um absolut sicher zu gehen, dass die Einstellung von  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -Zentren gewährleistet werden konnte, wurden beim anschließenden Waschprozess ca. 5Vol% Prozent  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben (s. Kap. 5.2.3). Der abschließende Temperprozess unter reduzierender Atmosphäre bei  $600^\circ\text{C}$  (Heiz- und Abkühlrate=  $100\text{K/h}$ ) für 3h ermöglichte die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts.
- **Fällungsverfahren:** Für die Fällungsreaktion nach [HAS96] wurden wässrige Lösungen aus 2,5mol/l  $\text{BaBr}_2$ , 0,2mol/l  $\text{EuBr}_3$  und 10 mol/l  $\text{NH}_4\text{F}$  angesetzt. Im ersten Schritt erfolgte eine Homogenisierung von 0,03mol  $\text{BaBr}_2$ -Lösung,  $8 \cdot 10^{-5}\text{mol}$   $\text{EuBr}_3$ -Lösung und 1mol  $\text{H}_2\text{O}$  für 30 min bei  $60^\circ\text{C}$  auf einem Magnetrührer. Die Zugabe von 0,015mol  $\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung und 0,075mol  $\text{H}_2\text{O}$  führte zur Fällung von  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . Die Reaktion erfolgte bei  $60^\circ\text{C}$  in 2h. Der Feststoff-Niederschlag wurde anschließend abfiltriert und getrocknet. Um auch hier die Ausbildung von  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -Zentren gewährleisten zu können, folgte ein Waschprozess in MeOH unter Zugabe von ca. 5Vol%Prozent  $\text{H}_2\text{O}$  und einem abschließenden Tempersschritt bei  $600^\circ\text{C}$  für 3h unter reduzierender Atmosphäre (Heiz- und Abkühlraten  $100\text{K/h}$ ).

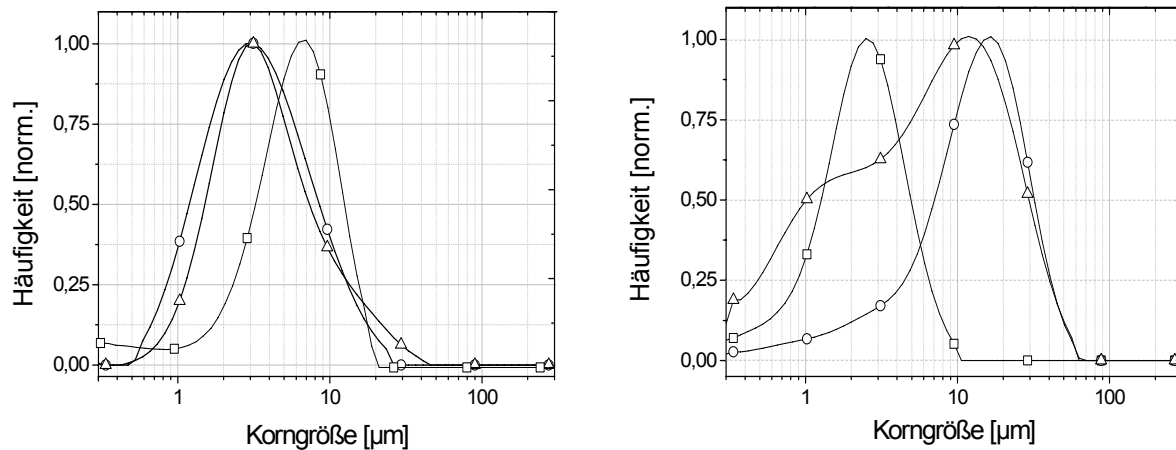


Abb. 34. Korngrößen verschiedener Ausgangspulver. Links:  $\Delta$  GdF<sub>3</sub>-gemahlen,  $\circ$  GdBr<sub>3</sub> und  $\square$  Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unbehandelt. Rechts: BaFBr:Eu<sup>2+</sup>:  $\square$  aus Suspension,  $\circ$  nach Sinterprozess,  $\Delta$  nach Sinterprozess und zusätzlichem Mahlen.

Abb. 34 zeigt die gemessenen Korngrößenverteilungen für Gd-Verbindungen und BaFBr:Eu<sup>2+</sup> nach verschiedenen Syntheserouten. Vergleicht man die unterschiedlichen Korngrößen, kann man speziell für die gefällten BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulver in Verbindung mit den Konvertermaterialien ein höheres Sinterpotential voraussagen, da die Maxima deren Korngrößenverteilungen mit 2 µm bzw. 8 µm um etwa eine Größenordnung unter dem Maximum der über ein Sinterverfahren hergestellten BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulver liegt. Ein Teil des gesinterten BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulvers wurde vor der Untersuchung mit einer Planetenmühle (Fritsch Pulverisette 5) bei 150 U/min für 10 h gemahlen. Dadurch erhöhte sich der Anteil kleinerer Körner, eine vollständige Reduktion großer Körner konnte allerdings nicht erreicht werden. Eine Änderung der Mahlparameter könnte jedoch zu weiteren Veränderungen der Korngrößenverteilungen führen, was jedoch nicht eingehender untersucht wurde.

### 6.2.2 Grünkörpersynthese

Um aus den vorhandenen Ausgangspulvern eine geeignete Kombination zu finden, die zu kantenstabilen Grünkörpern führt, wurden parallel einige Mischungen angesetzt. Die Vorverdichtung zum Grünkörper erfolgte dann unter uniaxialer Belastung bei unterschiedlichen Temperaturen:

- **Vorverdichtung bei Raumtemperatur:** Zur Verdichtung stand eine Pressmatrize der Firma Weber (Modell 20, Größe II) zur Verfügung. Die

Belastung erfolgte mit einer hydraulischen Presse (STENHØJ A/S DK 7150) bei einem Druck von 500MPa für eine Dauer von einer Minute.

- **Warmpressverfahren:** Durch Verwendung einer uniaxialen Heißpresse (KCE HPW 150/200-2200-100-LA) wurden Temperaturen bis zu 500°C realisiert. Die Verdichtung erfolgte in einer Graphitmatrize unter reduzierender Atmosphäre bei einer Belastung von 80MPa und einer Haltezeit von 5h.

In Tab. 10 sind die Synthesewege des Ausgangspulvers  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , dessen Vorverdichtungsverhalten, sowie im Laufe der Untersuchungen zugegebener Konverter aufgelistet.

Tab. 10. Verdichtungsverhalten verschiedener Ausgangspulvermischungen.

Pulversynthese BaFBr	Dichte nach Sintern	Konverterzugabe	Probenbezeichnung der gesinterten Grünkörper X=Vol% Konverter
Sintern-waschen-tempern	Nicht vorverdichtbar		SWT
Sintern-waschen-tempern + mahlen	Nicht reproduzierbar vorverdichtbar	20 Vol% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 20 Vol% $\text{GdF}_3$	SWTMGDO20 SWTMGDF20
Suspension	Nicht vorverdichtbar		SUS
Suspension + Sintern- waschen-tempern (bimodale KG-Verteilung)	Nicht vorverdichtbar		Bi
Suspension +org. Binder	$\rho_{\text{grün}}$ ca. 80% $\rho_{\text{theo}}$	0-40 Vol% $\text{GdF}_3$	PVBX
Verdichtung der nicht umgesetzten Ausgangspulver	Nicht reproduzierbar vorverdichtbar	20 Vol% $\text{GdF}_3$ 20 Vol% $\text{GdBr}_3$	4KPSGDF20 4KPSGDBR20
Verdichtung der nicht umgesetzten Ausgangspulver in der Warmpresse	$\rho_{\text{grün}}$ ca. 80% $\rho_{\text{theo}}$	0-40 Vol% $\text{GdF}_3$	WPX

Durch die Zugabe eines Binders konnte die Stabilität der Grünkörper deutlich erhöht werden. Eine genauere Beschreibung dieser Syntheseroute ist in Kap. 6.3.1 dargestellt. Die einzige weitere Möglichkeit zur reproduzierbaren Herstellung kantenstabiler Grünkörper stellte die in Kap. 6.4 beschriebene Warmpressmethode dar.

### 6.2.3 Konvertermaterialien

In weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass der Konverter die Farbzentrenbildung und die Oxidationsstufe des Europium-Ions beeinflusst. Ein Vergleich der Emissionsspektren einer  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  enthaltenden Probe (SWTMGDO20) mit einer  $\text{GdF}_3$  enthaltenden Probe (SWTMGDF20), sowie ein Vergleich der PSL-Spektren einer  $\text{GdBr}_3$  (4KPSGDBR20) sowie einer  $\text{GdF}_3$  (4KPSGDF20) enthaltenden Probe führte zur Wahl eines geeigneten Konvertermaterials. Dabei erfolgte der Sinterprozess zur Verdichtung der Grünkörper in einem Rohrofen unter reduzierender Atmosphäre (Formiergas  $\text{Ar95H5}$ ). Die Sinter Temperatur lag dabei zwischen 800 und 900°C bei einer Haltezeit zwischen 5 und 10h. Da eine detaillierte Untersuchung der Sinterparameter in den folgenden Kapiteln beschrieben ist, sollen an dieser Stelle nur zwei Ergebnisse präsentiert werden, die als unabhängig von den jeweils verwendeten Temperaturprogrammen betrachtet werden.

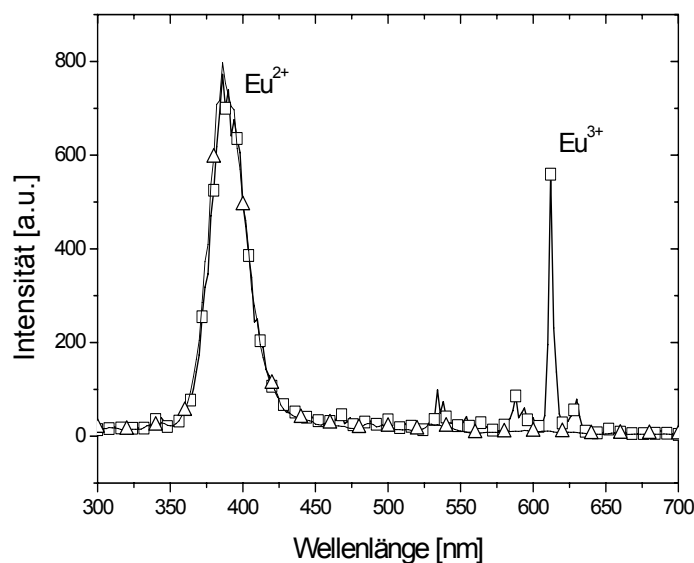


Abb. 35. Einfluss des Konverters auf die Oxidationsstufe des Europiums.

□ SWTMGDO20, Δ SWTMGDF20.

In Abb. 35 sind die Europium-Emissionsspektren von Proben mit  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $\text{GdF}_3$  als Konvertermaterial miteinander verglichen. Das Emissionsspektrum der SWTMGDO20-Probe weist deutlich die Emissionslinien von  $\text{Eu}^{3+}$  (590nm, 610nm, 620nm) auf, die SWTMGDF20-Probe hingegen nur die  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission bei 390nm. Da beide Synthesen unter gleichen Bedingungen durchgeführt worden sind, kann die Oxidation von  $\text{Eu}^{2+}$  zu  $\text{Eu}^{3+}$  nur auf die Anwesenheit des im  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  enthaltenen Sauerstoffs zurückgeführt werden. Wie in Kap. 3.2 dargestellt, ist Europium in seiner dreiwertigen Oxidationsstufe PSL inaktiv. Eine Verwendung von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  als Konvertermaterial scheidet danach aus, da dies zu einer Reduktion der Effektivität durch den reduzierten Anteil des  $\text{Eu}^{2+}$  führen würde.

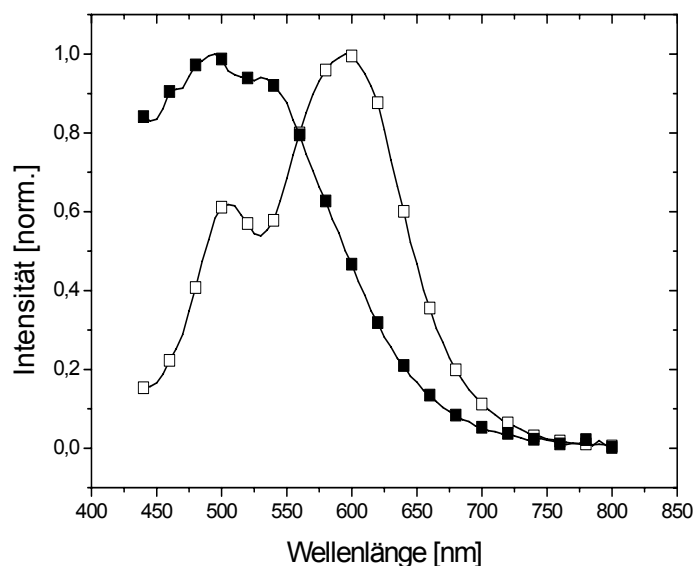


Abb. 36. Einfluss des Konverters auf die gebildeten Farbzentren,  
□ 4KPSGDF20, ■ 4KPSGDBR20.

In einem weiteren Vorversuch wurden die PSL-Spektren der 4KPSGDF20 sowie der 4KPSGDBR20 miteinander verglichen, um den Einfluss von  $\text{GdF}_3$  bzw.  $\text{GdBr}_3$  auf die PSL-Eigenschaften zu untersuchen. Die Farbzentrenerzeugung erfolgte in diesem Fall mit einer Röntgenröhre (Siemens Polymobil), mit der eine Dosis von 400mGy aufgebracht wurde. Wie in Abb. 36 dargestellt, führt die Verwendung von  $\text{GdBr}_3$  zur Ausbildung von  $\text{F}(\text{F}^-)$ -Zentren während  $\text{GdF}_3$  die Ausbildung von  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -Zentren begünstigt. Ähnlich dem in Kap. 5.3 vorgestellten Modell scheint auch hier das Vorliegen einer überschüssigen Anionensorte die Ausbildung der Farbzentren zu beeinflussen. Im Fall von  $\text{GdF}_3$  als Konverter wurden analog dem Bildungsprozess



unter Fluorüberschuss  $F(Br^-)$ -Zentren und umgekehrt bei der Verwendung von  $GdBr_3$  Fluorfarbzentren beobachtet. Für die Anwendung favorisiert werden  $F(Br^-)$ -Zentren, so dass  $GdBr_3$  als Konvertermaterial ebenfalls ausscheidet.

#### **6.2.4 Schlussfolgerungen**

Die Voruntersuchungen der Verdichtungseigenschaften der Pulver führten zu zwei Verfahren, mit denen reproduzierbar kantenstabile Grünkörper hergestellt werden konnten. Zum einen wurde eine Stabilisierung der bei Raumtemperatur hergestellten Grünkörper durch Zugabe des organischen Binders erreicht und zum anderen konnten durch Temperaturerhöhung während des Verdichtens stabile Grünkörper hergestellt werden. Entsprechend dieser beiden Routen sind die folgenden Ergebnisse in zwei Teile untergliedert. Beide befassen sich mit der Optimierung der Syntheseparameter für das jeweilige Verfahren.

Von den zur Verfügung stehenden Konvertermaterialien scheiden  $Gd_2O_3$  aufgrund dessen oxidierender Wirkung und  $GdBr_3$  aufgrund der Ausbildung der ungewünschten Fluorfarbzentren aus. Dieser Einsicht folgend fanden alle weiteren Synthesen unter der Verwendung von  $GdF_3$  als Konvertermaterial statt.

### **6.3 Herstellung keramischer NIPs mit Hilfe eines organischen Binders**

#### **6.3.1 Grünkörpersynthese**

In [SCH90] wurden im Rahmen eines Forschungsprojektes bereits Untersuchungen zur Herstellung von keramischen  $BaFBr:Eu^{2+}$ -Proben durchgeführt. Polyvinylbutyrol (PVB) erwies sich hier als geeigneter Binder zur Stabilisierung der Grünkörper. Ausgehend von Pulvermischungen aus  $GdF_3$  und gefälltem  $BaFBr:Eu^{2+}$  (kleinkörnig) erfolgte die Zugabe von 2,5Gew.% PVB in Form einer 3%igen Ethanollösung. Die Suspensionen wurden mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei die Temperatur mit 40°C so gewählt wurde, dass sich das Ethanol verflüchtigte. Das entstandene  $BaFBr:Eu^{2+}:GdF_3$ -Konglomerat wurde vor der Grünkörperherstellung in einem Mörser zerkleinert. Die anschließende Formgebung und Verdichtung erfolgte dann mit einer hydraulischen Presse (STENHØJ A/S DK 7150) und einer Pressmatrize der Firma Weber (Modell 20, Größe II), in der die Pulver für 1 min. mit 500 MPa verdichtet wurden. Das anschließende Ausbrennen des Binders erfolgte in einem Rohofen

unter Sauerstofffluss. Das Temperaturprogramm zum Ausbrennen des organischen Binders wurde auf der Basis thermogravimetrischer Untersuchungen an PVB und unter Berücksichtigung einer Dilatometerkurve von BaFBr [SCH90] festgelegt.

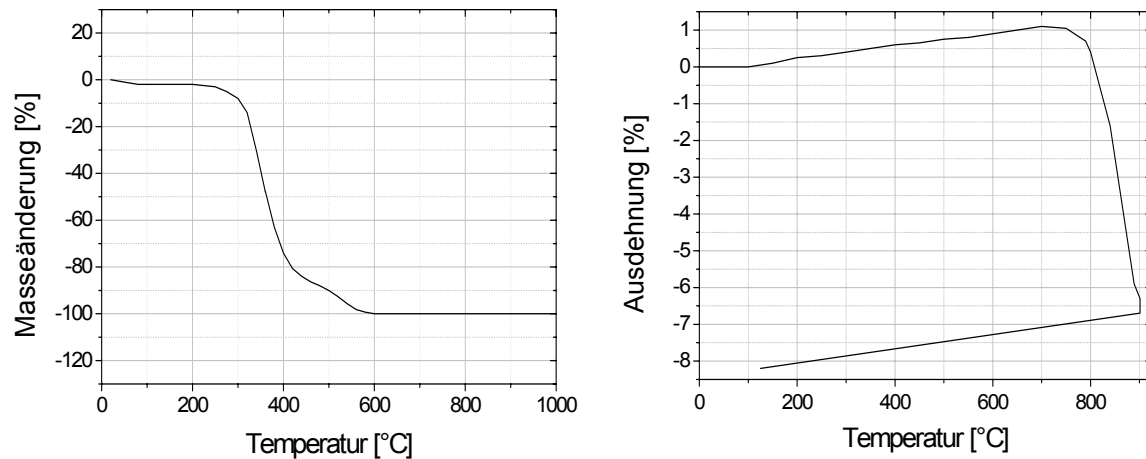


Abb. 37. Links: DTG Kurve des Presshilfsmittels PVB nach [SCH90]. Rechts: Dilatometerkurve von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> nach [SCH90].

In Abb. 37 (links) ist die DTG-Kurve von PVB dargestellt. Wie man aus dem Diagramm entnehmen kann, ist mindestens eine Temperatur von 600°C nötig, um PVB vollständig zu verbrennen. Die maximal mögliche Ausbrenntemperatur richtet sich dabei jedoch nach den einsetzenden Sinterprozessen des Speicherleuchtstoffs selber. Entsprechend der in Abb. 37 (rechts) gezeigten Dilatometerkurve von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> [SCH90] beginnt ein solcher Prozess ab einer Temperatur von ca. 750°C, bei der eine Schrumpfung des Leuchtstoffs festgestellt wird. Mit dieser Schrumpfung sind Materialumlagerungen verbunden, die dazu führen könnten, dass Sauerstoff mit der Probe reagiert und somit eine Oxidation des Europiums nach sich ziehen könnte. Um diese Möglichkeit so weit wie möglich einzuschränken, wurde folgendes Temperaturprogramm erarbeitet:

Aufheizen der Proben mit einer Heizrate von 50K/h auf 600°C. Die Heizrate wurde entsprechend niedrig gewählt, um den Aufbau von mechanischen Spannungen während des Ausbrennens zu verhindern. Nach einer anschließenden Haltezeit von 2h wurden die Proben mit 100K/h weiter auf 730°C aufgeheizt. So konnte eine 100%ige Entfernung des Binders gewährleistet werden, ohne dass die bei einsetzender Schrumpfung eventuell erhöhte Reaktivität des Sauerstoffs zu einer Oxidation des Europium-Ions führen würde.

### 6.3.2 Optimierung der Sinterparameter

Zur Bestimmung der Sinterparameter wurden zunächst 9 Grünkörper mit einem 20Vol%igen Konvertergehalt von  $\text{GdF}_3$  bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Haltezeiten gesintert. In Tab. 11 sind die verschiedenen Sinterparameter aufgelistet. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug jeweils 100K/h.

Tab. 11. Probenbezeichnungen und Temperaturprogramm zur Optimierung der Sinterparameter.

Probenbezeichnung	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [h]
PVB20-850-5	850	5
PVB20-850-10	850	10
PVB20-850-20	850	20
PVB20-900-5	900	5
PVB20-900-10	900	10
PVB20-900-20	900	20
PVB20-950-5	950	5
PVB20-950-10	950	10
PVB20-950-20	950	20

Die Sintertemperatur wurde zwischen 850°C und 950°C variiert, wobei die niedrigste Temperatur mit 850°C etwas oberhalb der einsetzenden Verdichtung (s.Abb. 37 rechts) und die höchste Temperatur mit 950°C etwa 35°C unterhalb des Schmelzpunktes von  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  (s.Abb. 22) gewählt wurden. Ein Vergleich der erreichten PSL-Intensitäten ermöglichte es, daraus für den Leuchtstoff optimale Synthesedingungen festzulegen. Die Untersuchungen der PSL-Eigenschaften wurden im FZ-Jülich bei einer Bestrahlungsdauer von 1min. durchgeführt. Alle Spektren wiesen ausnahmslos den in Abb. 38 (links) dargestellten Verlauf auf, der eindeutig die Bildung der gewünschten  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -Farbzentren zeigt. Ein Vergleich der unterschiedlichen PSL-Intensitäten erfolgte durch Gegenüberstellung der Maximalwerte der PSL-Spektren bei 600nm. Der daraus resultierende Zusammenhang ist in Abb. 38 (rechts) dargestellt. Die höchsten PSL-Intensitäten

wurden für Sintertemperaturen von 850°C und 950°C erreicht, wobei nicht klar ist, warum die Werte der bei 900°C gesinterten Proben niedriger ausfallen. Des weiteren ist deutlich ein Abfall der PSL-Intensität mit zunehmender Sinterdauer zu erkennen.

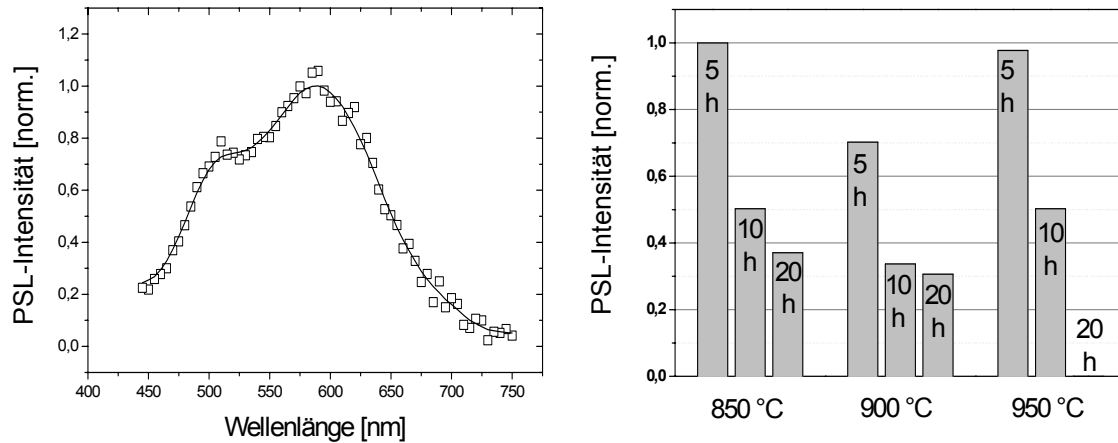


Abb. 38. PSL-Verlauf einer keramischen PVB-NIP, gesintert bei 850°C für 5h (rechts). PSL-Intensität als Funktion der Sinterparameter (links).

Die Ursache für dieses Verhalten wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Kathodolumineszenzaufnahmen der unbehandelten Oberflächen untersucht. In den Kathodolumineszenzbildern ist die  $\text{Eu}^{2+}$ -Emissionslinie bei 390nm dargestellt.

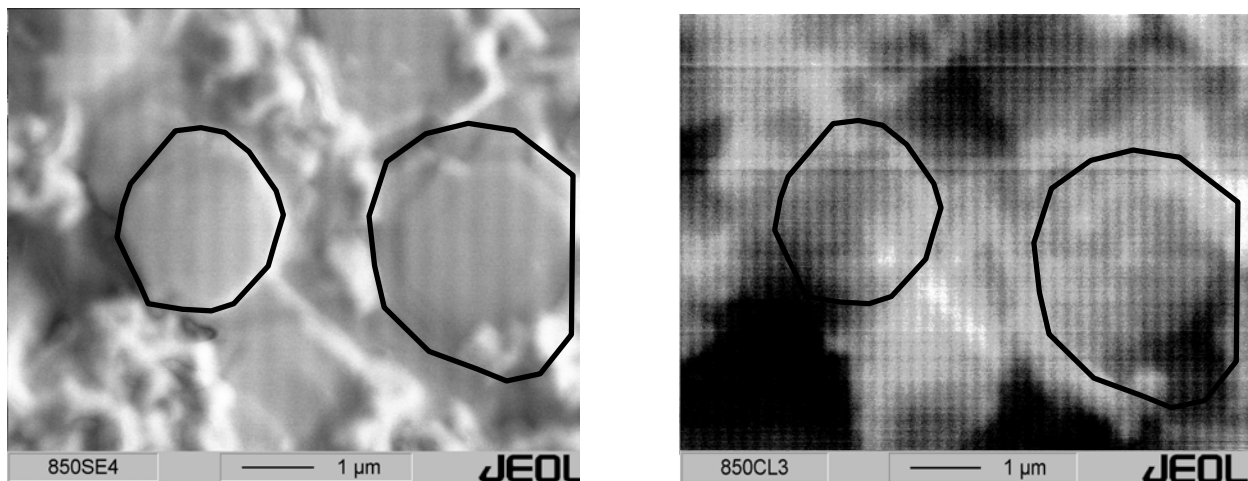


Abb. 39. Links: SE-Aufnahme der PVB20-850-5-Probe. Rechts: zugehöriges Kathodolumineszenzbild bei 390nm.

In Abb. 39 (links) ist die Oberfläche der PVB20-850-5-Probe dargestellt. Es ist deutlich eine granulare Phase sowie eine plättchenförmige Schichtstruktur zu

erkennen. Durch das ebenfalls in Abb. 39 (rechts) dargestellte, zugehörige Kathodolumineszenzbild konnte der beobachteten Schichtstruktur eindeutig die BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Phase zugeordnet werden. Der schichtweise Aufbau von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> erklärt die plättchenförmige Oberfläche. Die starken Kontraste innerhalb der BaFBr:Eu<sup>2+</sup> Phase, deren hellste Bereiche in der Nähe der Korngrenzen vorzufinden sind, deuten auf eine inhomogene Verteilung des Europiums hin. Im Vergleich dazu zeigt die in Abb. 40 gezeigte Oberfläche der PVB20-950-5-Probe eine deutlich weniger ausgeprägte Schichtstruktur. Auch der Kontrast des Kathodolumineszenzbildes, der zuvor durch die intensive Eu<sup>2+</sup>-Emission an den Korngrenzen hervorgerufen wurde, ist deutlich geringer.

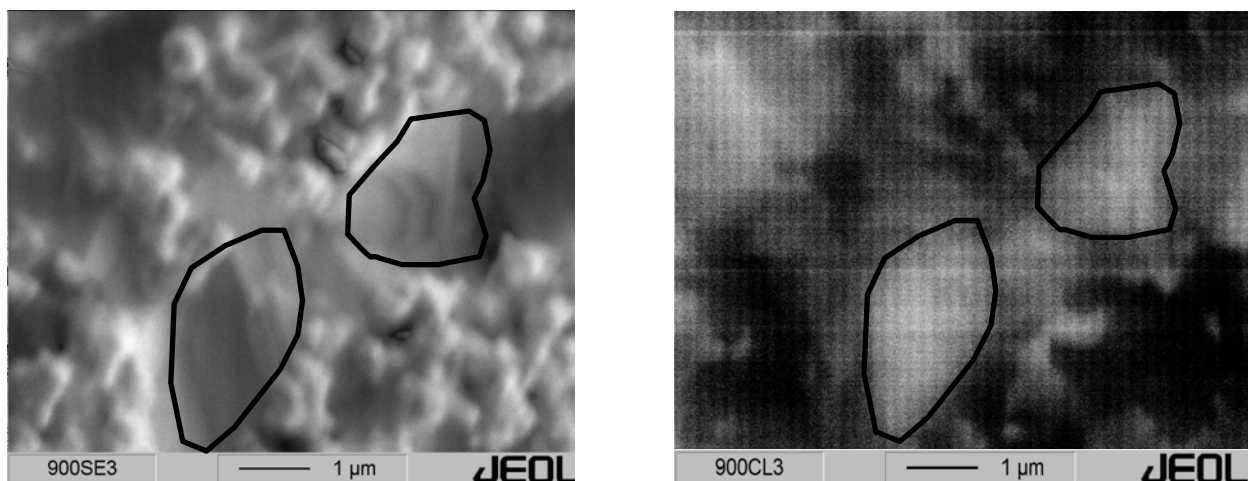


Abb. 40. Links: SE-Aufnahme der PVB200-900-5-Probe. Rechts: zugehöriges Kathodolumineszenzbild bei 390nm.

Diese morphologische Veränderung kann vermutlich auf eine Schmelzpunkterniedrigung durch die Zugabe von 20Vol% GdF<sub>3</sub> zurückgeführt werden. Damit verbunden ist ein Rückgang der Viskosität und eine Erhöhung der Diffusion. Dieses Verhalten führt zur beobachteten Oberflächenstruktur und zu einer homogenen Verteilung des Europiums. Mit dieser Veränderung ist eine Erniedrigung der PSL-Intensität verbunden, was auf eine effektivere Zentrenbildung hindeutet, wenn das Europium an den Korngrenzen konzentriert ist. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 950°C wurde eine vollständige Änderung der Morphologie beobachtet. Wie in Abb. 41 dargestellt, sind die BaFBr:Eu<sup>2+</sup> Körner auf eine Größe von ca. 50µm angewachsen. Es ist deutlich die nadelförmige Struktur der BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Körner zu erkennen, die sich aus der tetragonalen Einheitszelle ableiten

lassen. Weiterhin sind auf der gesamten Oberfläche Poren mit Durchmessern im Bereich von 100µm entstanden, von denen eine exemplarisch in Abb. 41 dargestellt ist. Diese Oberfläche lässt auf einen deutlich höheren Anteil an flüssiger Phase während des Sintervorgangs schließen. Die in einer flüssigen Phase deutlich erhöhte Diffusion bedingt ein erhöhtes Kornwachstum, was in diesem Fall zum Anwachsen der Körner auf Durchmesser von ca. 50µm führt. Weiterhin sorgt der bei einer flüssigen Phase vorliegende Dampfdruck dafür, dass Material aus der flüssigen Phase entweichen kann. Ist die Probe in diesem Fall partiell aufgeschmolzen, könnte ausgasendes Material zur Bildung der Poren führen. Da für eine hohe Ortsauflösung kleinere Korngrößen zu favorisieren sind, wurde dieses Phänomen nicht näher untersucht. Dazu ist zu bemerken, dass die Aufstreuung des beim Auslesen verwendeten Laserlichts in diesem Fall den limitierenden Faktor für die Auflösung darstellt. Das Volumen, das von der Streubirne des Laserstrahls erreicht wird, legt den Bereich fest, der minimal als Pixel dargestellt werden kann. Liegt wie in diesem Fall eine poröse, grobkörnige Probe mit rauer Oberfläche vor, führt dies zu einer stärkeren Aufstreuung des Laserlichts und somit zu einer geringeren Auflösung im Vergleich zu einer porenfreien, feinkörnigen Oberfläche.

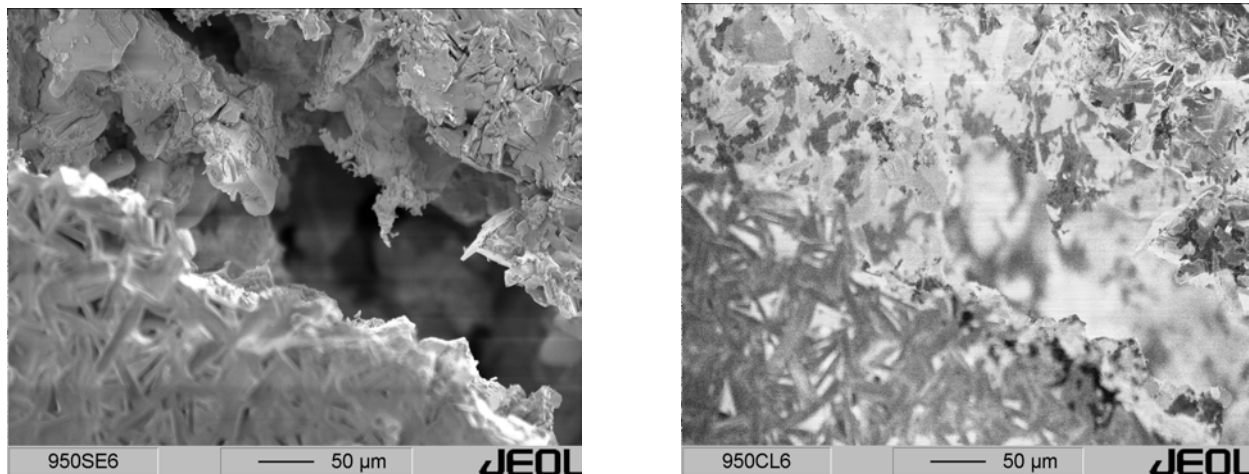


Abb. 41. Links: REM-Aufnahme der PVB20-950-5-Probe. Rechts: zugehöriges Kathodolumineszenzbild bei 390nm.

Neben der Korngröße stellt die erreichte PSL-Intensität das Hauptkriterium für die Auswahl geeigneter Sinterparameter dar. Je höher die PSL-Intensität ist, desto sensibler ist die Bildplatte. Vergleicht man die PSL Eigenschaften, ergeben sich die höchsten Intensitäten für die PVB20-850-5-Probe und die PVB20-950-5- Probe. Im

Falle der PVB20-850-5-Probe spielt jedoch die poröse Oberflächenstruktur die entscheidende Rolle. Durch die erhöhte Probenoberfläche steht ein größeres auslesbares Volumen zur Verfügung, da das Ausleselicht tiefer in die Probe eindringen kann. Zusätzlich bewirken Streueffekte innerhalb der Pore eine Signalverstärkung. Deutlich wird dieser Effekt auch im Kathodolumineszenzbild, in welchem die Poren hell im Vergleich zu den restlichen Körnern erscheinen.

Aus den Forderungen nach hoher PSL-Intensität und kleiner Korngröße ergeben sich die in Tab. 12 aufgelisteten optimalen Sinterbedingungen:

Tab. 12. Optimale Sinterparameter.

Sintertemperatur	850°C
Sinterdauer	5h
Heiz- Abkühlrate	100K/h
Sinteratmosphäre	Formiergas

### **6.3.3 Optimierung der Zusammensetzung**

Bisher wurde entsprechend dem Konvertergehalt in kommerziellen NIPs mit einem Gehalt von 20Vol% gearbeitet. Die Reichweite des Ausleselichtes und der Konversionselektronen ist in kommerziellen Bildplatten durch deren Aufbau jedoch nicht mit denen in keramischen NIPs vergleichbar. Bei optimalem Konvertergehalt erfolgt ein ideales Zusammenspiel zwischen Eindringtiefe des Ausleselichts, Neutronenabsorption und der Reichweite der bei der PSL erzeugten Lichtquanten. Ist der Konverteranteil zu hoch, werden die Neutronen in einer Tiefe absorbiert, die unterhalb der möglichen Reichweite der PSL-Lichtquanten liegt. Der Bereich, der außerhalb der Neutronenreichweite, aber noch innerhalb der Tiefe liegt, aus der die beim Auslesen erzeugten Lichtquanten die Bildplatte noch verlassen können, wird nicht aktiviert. Ist der Konverteranteil zu gering, werden in Bereichen Farbzentren erzeugt, aus denen beim Auslesen generierte Lichtquanten die NIP nicht mehr verlassen können. Beide Prozesse erniedrigen die Effektivität der Bildplatte, so dass nur dann ein Optimum erreicht wird, wenn der Konvertergehalt genau so hoch ist, dass alle Neutronen in der Tiefe absorbiert werden, aus der die beim Auslesen erzeugten Lichtquanten noch austreten können. Um einen einfachen

Zusammenhang zwischen Konvertergehalt und PSL-Intensität herzustellen, wurden die in einer Tiefe  $t_N$  absorbierten Neutronen  $N_{\text{neutron}}$  als Funktion des Konvertergehalts mit dem zur Verfügung stehenden Speicherleuchtstoffvolumen korreliert.

Die Anzahl der absorbierten Neutronen ist über einen exponentiellen Zusammenhang mit den Absorptionskoeffizienten der beteiligten Substanzen verknüpft.

$$N_{\text{neutron}} \propto 1 - \exp\left\{-t_N \cdot \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \sigma_i\right\} \quad \text{Gl.5.}$$

$N_{\text{neutron}}$ =Anzahl der Neutronen

$t_N$ =Tiefe [cm]

$\alpha_i$ =Volumenanteil der Komponente i

$\sigma_i$ =Absorptionskoeffizient der Komponente i

Nach [NEU92] ergeben sich bei einer Wellenlänge der Neutronen  $\lambda_{\text{Neutron}}=2,42\text{\AA}$  die Werte  $\sigma_{\text{BaFBr}}=0,14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{GdF3}}=1300 \text{ cm}^{-1}$ . Eine zusätzliche, die Absorption beeinflussende Komponente ergibt sich aus der in den Poren enthaltenen Luft. Dieses Volumen wurde durch einen zusätzlichen Faktor in Gl.6 miteinbezogen. Dazu wurde die Neutronenabsorption von Luft als vernachlässigbar angesehen und der Summenterm mit der erreichten theoretischen Dichte gewichtet:

$$N_{\text{neutron,rel}} \propto 1 - \exp\left\{-t_N \cdot \rho(\alpha) \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \sigma_i\right\} \quad \text{Gl.6.}$$

Mit  $\rho(\alpha)$  als Funktion, die den Zusammenhang zwischen Konvertergehalt und erreichter theoretischer Dichte beschreibt. Die Anzahl der Konversionselektronen, die proportional zur Anzahl der in der Tiefe  $t_N$  absorbierten Neutronen ist, initiiert den Speichermechanismus des in der Probe enthaltenen Speicherleuchtstoffs. Dieser Volumenanteil wird durch einen zusätzlichen Faktor, der dem Speicherleuchtstoffanteil in der Keramik entspricht, in Gl.7 miteinbezogen:



$$PSL_{Intensität} \propto \left[ 1 - \exp \left\{ -t_N \cdot f(\rho) \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \sigma_i \right\} \right] \cdot f(\rho) \cdot \alpha_{SL} \quad \text{Gl.7.}$$

$\alpha_{SL}$ =Volumenanteil des Speicherleuchtstoffs gewichtet mit der Dichtefunktion  $\rho(\alpha)$ .

Mit der Einführung eines Proportionalitätsfaktors und einer Nullpunktsverschiebung geht Gl.7 in Gl.8 über, die zum Anpassen der Daten benutzt wurde. Die Nullpunktsverschiebung entspricht dabei der, wenngleich sehr geringen PSL-Intensität, die in reinem BaFBr:Eu<sup>2+</sup> durch Begleitstrahlung der Neutronen hervorgerufen wird.

$$PSL_{Intensität} = a + b \cdot \left[ 1 - \exp \left\{ -t_N \cdot \rho(\alpha) \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \sigma_i \right\} \right] \cdot \rho(\alpha) \cdot \alpha_{SL} \quad \text{Gl.8.}$$

Zur Bestimmung des optimalen Konvertergehalts wurden Proben mit einem Konvertergehalt zwischen 0 und 40Vol% hergestellt.

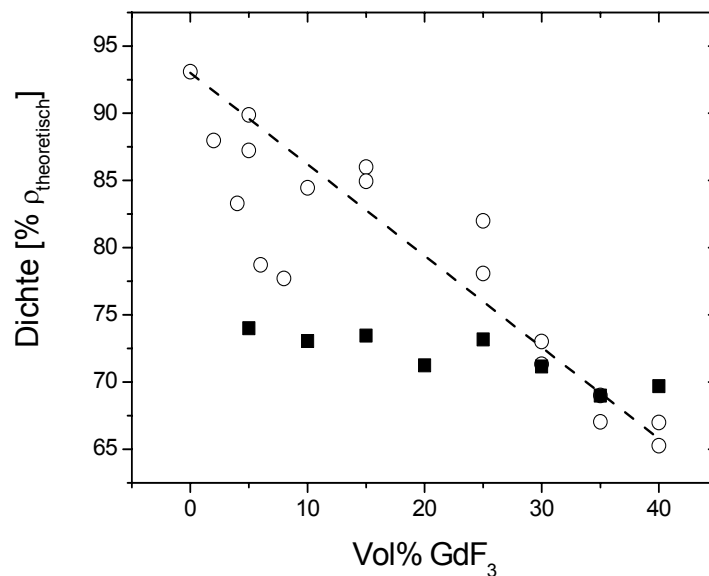


Abb. 42. Zusammenhang zwischen Dichte und Konvertergehalt von ■ Grünkörpern und ○ gesinterten Proben. --- angenäherter Verlauf der Dichte als Funktion des Konvertergehalts.

Die Synthese erfolgte mit den im vorherigen Kapitel ermittelten Synthesebedingungen, d.h. Zugabe von 2,5gew% PVB, Vorverdichten bei 500MPa

für eine Minute, Ausbrennen des Binders in oxidierender Atmosphäre und Sintern bei 850°C für 5h unter reduzierender Atmosphäre. Die Dichten der Grünkörper und der gesinterten Proben sind in Abb. 42 als Funktion des Konvertergehalts dargestellt. Mit zunehmendem Konvertergehalt ist eine Abnahme der Grünkörperdichte zu beobachten. Die zusätzliche  $\text{GdF}_3$ -Phase scheint demnach das Abgleiten der Pulvertelchen beim Pressen zu behindern. Aus der geringeren Grünkörperdichte resultiert ein größeres zu schließendes Porenvolumen, so dass sich bei identischen Sinterparametern dieser Dichteverlauf in den gesinterten Proben widerspiegeln sollte. Da die Dichte nach dem Sinterprozess jedoch stärker abfällt, kann daraus zusätzlich auf eine Abnahme der Interdiffusionskoeffizienten mit zunehmendem  $\text{GdF}_3$ -Gehalt geschlossen werden. Bis zu dem eingewogenen Konvertergehalt von 40Vol% wurde diese Abnahme durch einen linearen Verlauf approximiert. In Abb. 42 ist diese Approximation als gestrichelte Linie mit der Geradengleichung  $\rho(\alpha) = 0,93 - 0,68 \cdot \alpha_{\text{Konverter}}$  dargestellt.

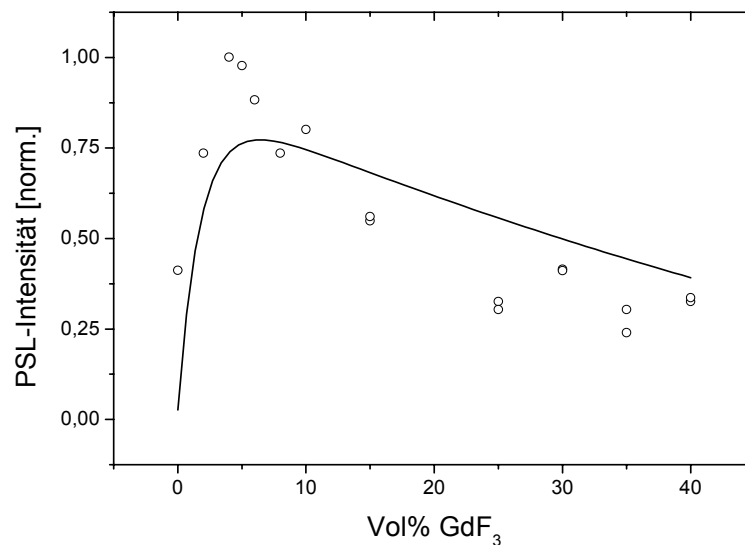


Abb. 43. Zusammenhang zwischen PSL-Intensität und Volumengehalt des Konverters von PVB-NIPs.

Die Untersuchung der PSL-Eigenschaften erfolgte am Hahn-Meitner-Institut, wo alle Proben für 1min bestrahlt wurden. Die Farbzentrenbildung führte ausschließlich zu Bildung von  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -Zentren. In Abb. 43 sind die PSL-Intensitäten bei 600nm Anregungswellenlänge als Funktion des Konvertergehalts dargestellt. Die höchsten PSL-Intensitäten wurden für Proben mit einem Konvertergehalt von ca. 5Vol%  $\text{GdF}_3$

erreicht. Zusätzlich ist ein Fit von Gl.81 dargestellt, wobei als Dichtefunktion der linear approximierte Zusammenhang zwischen Konvertervolumen und erreichter Dichte angenommen wurde. Als relevante Auslesetiefe ergab sich der im folgenden Kapitel ermittelte Wert von  $t_N=450\mu\text{m}$ . Der Fit für  $a=0,02$  und  $b=0,93$  spiegelt prinzipiell den ermittelten Zusammenhang wider. Die beobachteten Abweichungen werden auf synthesebedingte Schwankungen im strukturellen Aufbau der Keramiken zurückgeführt, die sich aufgrund der manuellen Prozessführung ergeben. Der optimale Konvertergehalt, bei dem ein ideales Zusammenspiel zwischen Neutronenabsorption und Auslesemechanismus erreicht wird, ergibt sich aus diesem Fit bei 6Vol%  $\text{GdF}_3$ .

#### **6.3.4 Effektive Dicke**

Die wirtschaftliche Konstruktion einer Bildplatte setzt Kenntnisse über das zur effektiven Nutzung benötigte Materialvolumen voraus. Gestaltet man die Bildplatte zu dick, wird unnötig Material verbraucht, ist dagegen die Bildplatte zu dünn, werden nicht alle Neutronen absorbiert oder das Ausleselicht tritt aus der Rückseite der Bildplatte wieder aus. Eine optimale Dicke wird dann erreicht, wenn alle Neutronen in der Tiefe absorbiert werden, aus der die beim Auslesen erzeugten Lichtquanten noch an der Vorderseite der Bildplatte austreten und detektiert werden können. Dieses Zusammenspiel ist jedoch stark von den verwendeten Materialien abhängig. Der Konverter gibt die Absorptionstiefe der Neutronen vor und die Eindringtiefe des Ausleselichts ist von den Streueigenschaften der Bildplatte abhängig. Zur Analyse des hier verwendeten Systems wurde eine keilförmige Probe mit einer Steigung von  $1\text{mm}\cdot\text{cm}^{-1}$  hergestellt. Die Bestrahlung der Probe erfolgte im Hahn-Meitner-Institut für eine Minute. Anschließend wurde die Probe mit dem in Kap. 4.3 beschriebenen Scanner ausgelesen. Der Laserstrahl wurde dazu von der Keilspitze ausgehend über die Probe gefahren. Unter der Voraussetzung, dass das zum Auslesen verwendete Laserlicht eine größere Reichweite als die bei der Rekombination von Farbzentren erzeugten Lichtquanten besitzt, steigt das PSL-Signal solange an, bis die Dicke erreicht wird, aus der die bei der Rekombination der Farbzentren erzeugten Lichtquanten noch aus der Probe austreten können. In Abb. 44 ist der Mittelwert aus vier Scans dargestellt. Es ist ein Anstieg des PSL-Signals bis zu einem Abstand von 4,5mm von der Spitze ausgehend zu beobachten. Bei einer Steigung von  $1\text{mm}\cdot\text{cm}^{-1}$  ergibt sich daraus eine Tiefe von  $450\mu\text{m}$ .

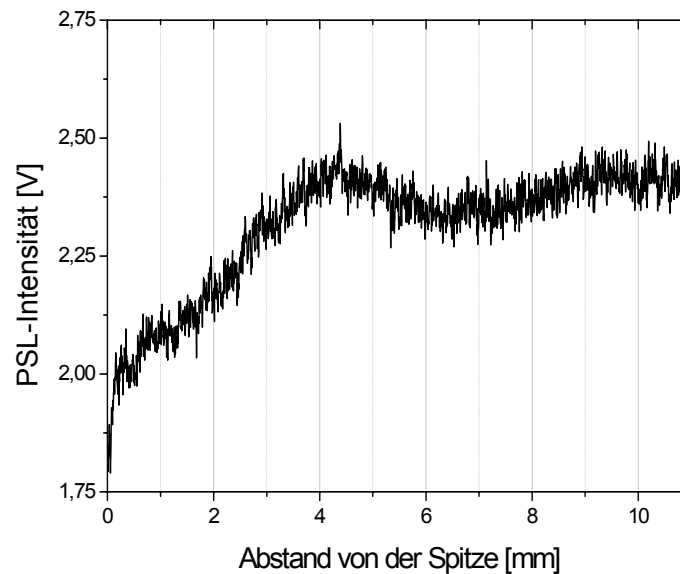


Abb. 44. PSL-Intensität als Funktion der Dicke einer PVB-NIP.

#### 6.4 Herstellung keramischer NIPs durch Grünkörpersynthese mit einer Heißpresse

Außer mit dem in den letzten Kapiteln beschriebenen Herstellungsprozess über die uniaxiale Verdichtung von Pulvermischungen mit einem organischen Binder konnten Grünkörper auch reproduzierbar über einen Warmpressprozess hergestellt werden. Entsprechend der Voruntersuchungen wurden die Ausgangskomponenten in einer Pressmatrize aus Graphit unter Formiergasatmosphäre vorverdichtet. Die vorherige Umsetzung von  $\text{BaF}_2$  und  $\text{BaBr}_2$  zu  $\text{BaFBr}$  stellte sich als nicht notwendig für diese Route heraus. Durch 4%igen Fluorüberschuss in den Einwaagen konnte die Bildung von  $\text{F}(\text{Br}^-)$ -Zentren gewährleistet werden. Analog zu den in Kap. 6.3 durchgeführten Untersuchungen galt es auch für diese Herstellungsroutee geeignete Syntheseparameter sowie eine optimale Zusammensetzung und Dicke der NIP festzulegen. Hierfür wurden zunächst die Pressdauer und Temperatur beim Vorverdichten des Grünkörpers und anschließend die Zusammensetzung zwischen 0 und 40Vol%  $\text{GdF}_3$  variiert. Die effektive Dicke bzw. Reichweite der beim Auslesen erzeugten Lichtquanten wurde wie in Kap. 6.3.4 durch die Analyse einer keilförmigen Probe bestimmt.

### 6.4.1 Optimierung der Parameter zur Grünkörpersynthese

Die zu variierenden Syntheseparameter betreffen hier nur die Grünkörperherstellung. Der darauffolgende Sinterschritt erfolgte mit den in Kap. 6.3.2 ermittelten Sinterparametern ( $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $t=5\text{h}$ , Formiergasatmosphäre). Der Konvertergehalt betrug entsprechend den Ergebnissen der PVB-Syntheseroute 6Vol%  $\text{GdF}_3$ . Die maximal mögliche Belastung der Pressmatrize lag bei 15kN, was bei einem Stempeldurchmesser von 15mm einem Druck von 21MPa entspricht. Obwohl dieser Druck deutlich unter der beim uniaxialen Kaltpressen verwendeten Belastung von 500MPa lag, konnten unter diesen Bedingungen reproduzierbare Grünkörper hergestellt werden. Als geeignete Pressdauer stellte sich eine Zeit von 5h heraus. Die Optimierung galt daher den Parametern *Presstemperatur* sowie *Aufheiz-* und *Abkühlbedingungen*. Eine Untersuchung der letzteren ergab, dass Aufheizen unter Belastung bei einer Heizrate von 200K/h durchgeführt werden musste und es bei Kühlraten  $>50\text{K/h}$  oder Abkühlung unter Belastung nicht zur Ausbildung stabiler Grünkörper kam. In Tab. 13 sind die Eigenschaften der Grünkörper sowie der dichtgesinterten Keramiken in Abhängigkeit der Presstemperatur aufgelistet.

Tab. 13. Verdichtungs- und Sinterverhalten von warmgepressten Grünkörpern.

Warmpress- temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Dichte nach Pressen [ $\text{g/cm}^3$ ]	Dichte nach Sintern [ $\text{g/cm}^3$ ]	Kohlenstoff ausbrennbar
350	nicht vorverdichtbar	-	-
400	4,30	4,80	ja
425	4,34	4,53	ja
450	4,46	4,82	ja
500	4,72	4,76	nein

Alle Grünkörper wiesen eine Grauverfärbung auf, die von eindiffundierendem Kohlenstoff der Pressmatrize herrührte. Die durch die Grauverfärbung bedingte Absorption von Licht hat eine Reduzierung des PSL-Signals und somit einen Verlust der Effektivität der Bildplatte zur Folge. Abhilfe konnte durch einen anschließenden Temperschritt bei  $750^{\circ}\text{C}$  unter Sauerstoffatmosphäre geschaffen werden, der den Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  umsetzt. Die Heiz- und Abkühlraten für diesen Schritt betrugen jeweils 100K/h.

Trotz zunehmender Grünkörperdichte ist kein Zusammenhang zwischen Grünkörperdichte und erreichter Dichte der gesinterten Keramik zu erkennen. Dieses Verhalten kann durch ein thermodynamisches Ungleichgewicht der abgekühlten Grünkörper zurückgeführt werden. Die bei hohen Temperaturen und Drücken einsetzenden viskosen Fließprozesse bilden in dem Gefüge ein für den entsprechenden Druck und die entsprechende Temperatur thermodynamisches Gleichgewicht. Verändert man die Umgebungsbedingungen, zum Beispiel durch Absenken der Temperatur, muss sich in dem Material ein neues Gleichgewicht einstellen. Werden die Umgebungsbedingungen so schnell geändert, dass sich das Material den neuen Bedingungen nicht mehr anpassen kann, können Spannungen entstehen, die zum Versagen des Bauteils führen können. In diesem Fall ist dies bei einer Abkühlgeschwindigkeit  $>50\text{K/h}$  beobachtet worden. Liegt die Abkühlgeschwindigkeit in einem Bereich, in dem das Bauteil mechanisch stabil bleibt, sich aber nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, kommt es zum Aufbau von Spannungen innerhalb des Grünkörpers. Gibt man dem System durch die Temperaturerhöhung anschließend die Möglichkeit diese Spannungen abzubauen, tritt zum einen ein diffusionsbedingter Verdichtungsprozess und zum anderen ein der Verdichtung eventuell entgegenwirkender Prozess ein, wobei letzterer zum Abbau der aufgestauten Spannungen führt. Das Zusammenspiel dieser beiden Prozesse ist stark von der Homogenität der Pulverschüttung und der Wechselwirkungen der Pulverteilchen untereinander abhängig. Da die Füllung der Matrize und die Homogenisierung der Pulvermischungen manuell erfolgt, sind hier Unregelmäßigkeiten in einem gewissen Rahmen nicht auszuschließen, was schließlich zu der beobachteten Streuung der Dichten der gesinterten Keramiken führen kann.

Optimale Parameter ergaben sich unter den in Tab. 12 dargestellten Bedingungen. Als Presstemperatur wurde dabei die niedrigste Temperatur gewählt, bei der stabile Grünkörper hergestellt werden konnten. Da die Diffusion des Kohlenstoffs in den Grünkörper mit steigender Temperatur erleichtert wird, konnte so eine Minimierung des Kohlenstoffgehalts erreicht werden.

Tab. 14. Optimale Parameter zur Herstellung von Grünkörpern mit einer Warmpresse.

Presstemperatur	400°C
Pressdauer	5h
Heizrate unter Belastung	200K/h
Abkühlrate ohne Belastung	50K/h

#### 6.4.2 PSL als Funktion der Zusammensetzung und effektive Dicke

Die Variation des Konvertergehalts zwischen 0 und 50Vol% und ein anschließender Vergleich der PSL-Intensitäten führte zur Festlegung eines optimalen Konvertergehalts. Die Synthesedingungen entsprachen denen der vorherigen Untersuchungen:

- Vorverdichten der Ausgangspulvermischungen bei 400°C für 5h bei 21MPa Belastung mit einer Heizrate von 200K/h und einer Abkühlrate von 50K/h.
- Verbrennen des Kohlenstoffs bei 750°C für 1Min. unter oxidierender Atmosphäre mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 100K/h
- Sintern bei 850°C für 5h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 100K/h

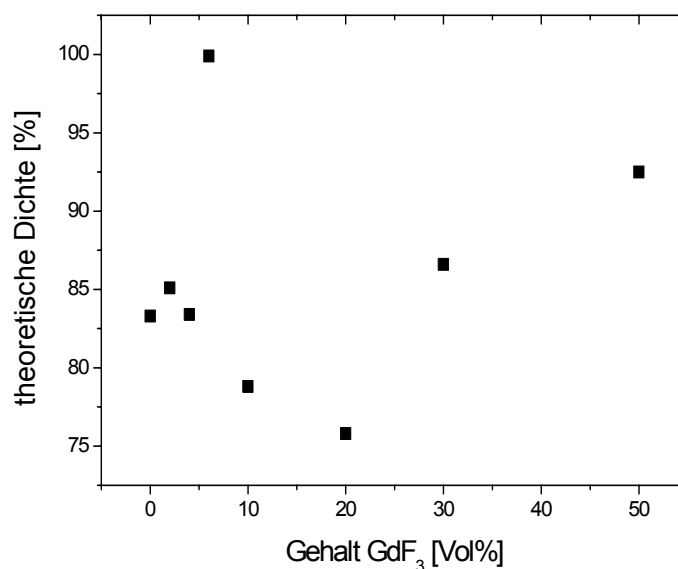


Abb. 45. Zusammenhang zwischen Dichte und Konvertergehalt von WP-NIPs.

In Abb. 45 ist der Zusammenhang zwischen erreichter Dichte und Konvertergehalt dargestellt. Es ist hier nicht wie bei den PVB-Keramiken ein Abfall der Dichte mit zunehmendem Konvertergehalt zu beobachten. Die erreichten theoretischen Dichten schwanken um  $\pm 15\%$  um den Wert von 85%. Der durch die viskosen Fließprozesse während des Warmpressens möglicherweise erzeugte metastabile Zustand könnte folglich auch bei hohen Konvertergehalten zu deutlich dichteren Keramiken führen als durch die PVB-Syntheseroute.

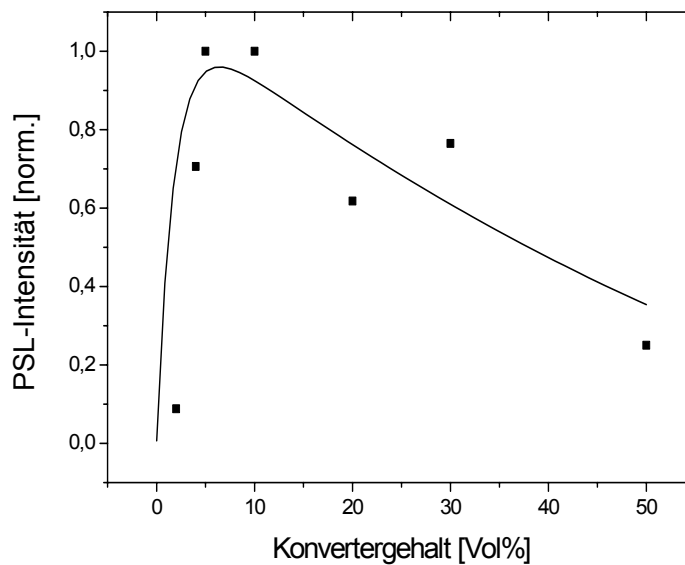


Abb. 46. Zusammenhang zwischen PSL-Intensität und Konvertergehalt von WP-NIPs.

Die Untersuchung der PSL-Eigenschaften wurde am Hahn-Meitner-Institut mit einer Bestrahlungsdauer von einer Minute durchgeführt. Die in Folge der Bestrahlung gebildeten Farbzentren führten bei allen Proben zur Bildung von  $F(\text{Br-})$ -Zentren. In Abb. 46 ist die Intensität bei einer Anregung von 600nm als Funktion des Konvertergehalts dargestellt. Verwendet man zum Anfitten der Daten den in Gl.8 hergeleiteten Zusammenhang zwischen Konvertergehalt und PSL-Intensität, so ergibt sich die ebenfalls in Abb. 46 dargestellte Kurve. Als Parameter wurden für  $t_N = 450\mu\text{m}$  und für  $\rho(\alpha) = \text{konst.} = 0,85$  eingesetzt. Wobei sich der Wert für  $t_N$  durch die Analyse einer Keilprobe ergab. Analog den Ergebnissen des vorherigen Kapitels ist auch für diese Kurve ein Maximum bei einem Konvertergehalt von ca. 6 Vol% GdF3 festgestellt worden. Der Syntheseweg und die erreichten Dichten scheinen demnach nur einen geringen Einfluss auf die optimale Zusammensetzung auszuüben. Dies



wird deutlich, wenn man sich den Einfluss der Parameter auf den Verlauf der durch Gl.8 berechneten Daten betrachtet. Da alle Parameter für beide Bildplatten bis auf die erreichte theoretische Dichte identisch sind, kann durch eine Schwankung des Dichteparameters um wenige Prozent keine signifikante Änderung der berechneten Kurven erwartet werden.

Aus der 5Vol% Konverter enthaltenden NIP wurde analog der Untersuchung im letzten Kapitel eine keilförmige Probe untersucht. Wie in Abb. 47 dargestellt ergibt sich ebenfalls ein Anstieg bis zu einem Abstand von 4,5mm von der Spitze, was einer Tiefe von 450µm entspricht. Es ergeben sich demnach für beide Syntheserouten identische effektive Dicken, was aufgrund identischer Ausgangsmaterialien und gleicher Sinterparameter zu erwarten war.

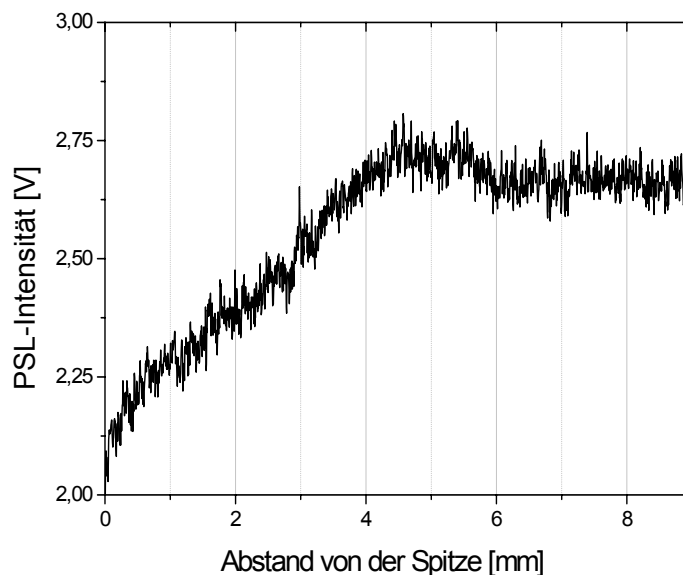


Abb. 47. PSL als Funktion der Dicke einer über WP-NIP.

## 6.5 Speichermechanismus in keramischen NIPs

### 6.5.1 Fallenstabilisierung in Folien- und keramischen Bildplatten

Die Effizienz mit der Defekte gebildet und stabilisiert werden, spiegelt sich in der erreichten PSL-Intensität wider. Ein Vergleich der PSL-Spektren von Proben unterschiedlicher Struktur erschließt somit den Zusammenhang zwischen der jeweiligen Struktur und dem zugehörigen Speicher- und Stabilisierungsmechanismus. Einen großen Einfluss übt dabei die Korngröße aus. Mit abnehmender Korngröße tritt ein Quenching-Effekt auf, der auf eine spontane Rekombination gebildeter Defekte an

der Kornoberfläche zurückgeführt werden kann. Ausschlaggebend für diesen Effekt ist eine stark gestörte Defektsituation an der Oberfläche, wodurch Defekte instabil werden und die Möglichkeit zur Rekombination finden. Je größer die Körner sind, desto kleiner ist der von der Oberfläche beeinflusste Bereich und entsprechend höher ist die PSL-Intensität. Nach [HAC02] liegt in einem Korngrößenbereich von 6-20  $\mu\text{m}$  ein linearer Verlauf zwischen Korngröße und PSL-Intensität vor, bei kleiner werdender Korngröße knickt die PSL-Intensität stark ab. Diese Abweichung kann darauf zurückgeführt werden, dass sich ab einer gewissen Korngröße der Einflussbereich der Oberfläche über das gesamte Korn ausbreitet und somit annähernd keine Defekte mehr stabilisiert werden können. Im Laufe dieser Versuchsreihe wurde eine Pulverprobe ( $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  aus einer Suspension ausgefällt), eine kommerzielle Röntgenbildplatte (Fuji ST-V), eine kommerzielle Neutronenbildplatte (Fuji NAS) und eine keramische Probe (PVB5) miteinander verglichen.

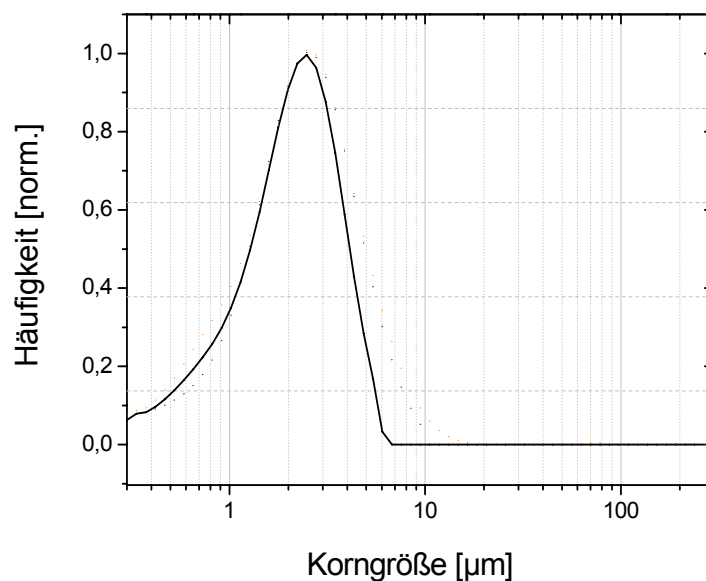


Abb. 48. Korngrößenverteilung eines aus einer Suspension gefällten und bei 750°C für 10h getemperten  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ -Pulvers.

Die Pulverprobe wurde nach der Ausfällung und dem Waschprozess für 10h bei 750°C unter reduzierender Atmosphäre (Formiergas) getempert, um die Diffusion von Europium in das  $\text{BaFBr}$ -Gitter zu ermöglichen. Die Temperatur lag dabei unterhalb der Temperatur, bei der für den Fall einer Keramiksynthese die Verdichtung einsetzt. So wurde eine Kornvergrößerung durch den Temperschritt vermieden und eine mittlere Korngröße von 2  $\mu\text{m}$  erreicht (s. Abb. 48). Außer der

Korngröße fließt noch das ausgelesene Volumen in die erreichte PSL-Intensität mit ein. In diesem Fall wurde bei allen PSL-Spektren die gleiche Fläche ausgelesen, so dass sich das ausgelesene Volumen unter Vernachlässigung von Randeffekten des Ausleselichtlichtkegels nach der Dicke der untersuchten Schicht richtet. Für die Fuji-Bildplatten beträgt diese 150µm davon sind 20Vol% organischer Binder. Im Fall von NIPs kommen nochmals 20-50Vol%  $Gd_2O_3$  hinzu. Für die keramische Probe wurde die Auslesetiefe auf 450µm bestimmt. Das Auslesevolumen der Pulverprobe wird durch die Küvette vorgegeben, deren Durchmesser 1mm betrug. Für die unten stehenden PSL-Intensitäten wurde angenommen, dass das gesamte Pulvervolumen bis 1mm Tiefe bei optimaler Schüttdichte ausgelesen wird.

Tab. 15. Zusammenhang zwischen Korngröße, effektiver Dicke und PSL-Intensität.

Probe	mittlere Korngröße [µm]	zu erwartende PSL-Intensität nach [HAC02]	effektive Auslesetiefe [µm]	Insgesamt zu erwartende PSL-Intensität [a.u.]
BaFBr:Eu <sup>2+</sup>	2	0,02	1000	20
Fuji ST-V	10	0,7	120	84
Fuji BAS	10	0,7	45-90	32-63
PVB5	5	0,2	450	90

In Tab. 15 sind die Korngrößen und die nach [HAC02] für die entsprechende Korngröße zu erwartende PSL-Intensität sowie das effektive Auslesevolumen und dessen Auswirkung auf die PSL-Intensität gegenübergestellt. Die tatsächlich gemessenen PSL-Intensitäten sind in Abb. 49 dargestellt. Die Intensitäten beider kommerzieller Bildplatten sowie die der Keramik liegen dabei um fast zwei Größenordnungen höher als die des Pulvers. Die der Keramik liegt nochmals um den Faktor 2,5 über denen der kommerziellen Bildplatten. Diese Werte weichen deutlich von den erwarteten ab. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es noch einen weiteren Einfluss außer der Korngröße auf die Stabilisierung von Defekten gibt. In Kap. 6.5.3 wird unter Einbeziehung von Thermolumineszenzspektren des nächsten Kapitels ein neues Modell zur Beschreibung dieses Effekts vorgeschlagen.

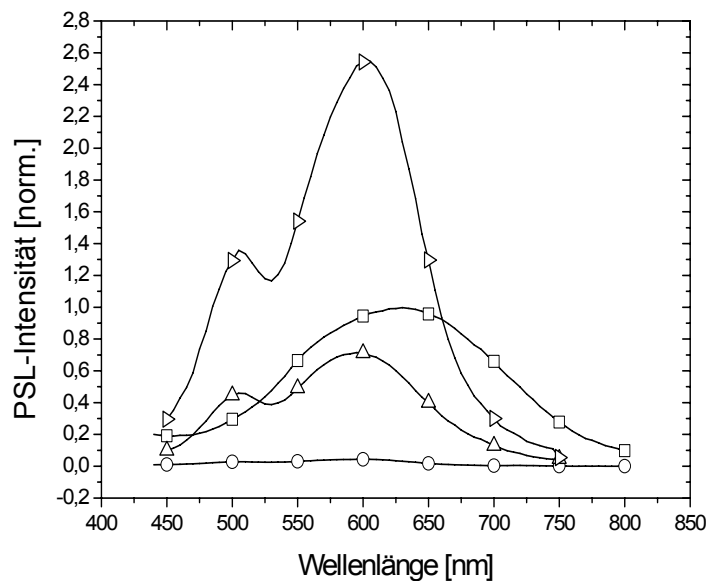


Abb. 49. Vergleich der PSL-Spektren nach Röntgenbestrahlung, normiert auf die maximale Intensität der Fuji ST-V:  $\Delta$  Fuji NIP,  $\square$  kommerzielle Röntgenbildplatte Fuji-STIII,  $\triangleright$  PVB-NIP,  $\circ$  BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulver aus einer Suspension ausgefällt.

### 6.5.2 Fallencharakterisierung in keramischen NIPs

Liegen in einer Speicherleuchtstoffprobe strahlungsinduzierte Defekte vor, können diese durch thermische Aktivierung zur Rekombination gebracht werden. Daraus folgt bei einem Energieübertrag an das im Speicherleuchtstoff enthaltene Aktivatorion eine für den jeweiligen Speicherleuchtstoff charakteristische Lumineszenz. Misst man die Thermolumineszenzspektren bei unterschiedlichen Heizraten, kann man aus den Temperaturen, bei denen die Defekte zerfallen und der zugehörigen Heizrate die Aktivierungsenergie der Defekte berechnen. Dieser Methode, die als Methode der unterschiedlichen Heizraten bezeichnet wird, liegen folgende Annahmen zu Grunde [CHE97]:

Davon ausgehend, dass in einem Kristall in Folge von Bestrahlung eine gleichgroße Anzahl von Elektronen- und Lochfallen gebildet werden, kann die Wahrscheinlichkeit, dass ein Lochzentrum und eine Elektronenfalle rekombinieren, mit Hilfe der Boltzmann-Statistik beschrieben werden. Wird bei der Rekombination Licht emittiert, ist die freiwerdende Lichtintensität proportional zur Anzahl der zerfallenden Defekte. Aus der Temperaturabhängigkeit dieses Effekts kann auf die, für die jeweilige Rekombination notwendige Aktivierungsenergie geschlossen werden. Man erhält

damit einen Zusammenhang zwischen emittiertem Licht, Energie und Zerfallstemperatur des Defekts:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \nu n \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \quad \text{Gl.9.}$$

$E_t$ =Aktivierungsenergie [eV]

$k$ =Boltzmannkonstante [ $\text{JK}^{-1}$ ]

$T$ =Temperatur [K]

$n$ =Anzahl der Defekte

$\nu$ =Vorfaktor [ $\text{s}^{-1}$ ]

Der Vorfaktor  $\nu$  wird auch als „attempt to escape frequency“ (Frequenz der Versuche des Ladungsträgers aus seiner Falle zu entkommen) bezeichnet und gibt an, wie oft pro Sekunde ein Defekt mit dem Kristallgitter wechselwirkt. Die Größenordnung liegt dementsprechend in für Gitterschwingungen üblichen Frequenzbereichen, d.h.  $10^{12}$  bis  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Die Lösung der Differentialgleichung ergibt:

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\nu \int_{t_0}^t \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} dt\right] \quad \text{Gl.10.}$$

Substituiert man  $T$  durch  $T=T_0+\beta t$  wobei  $\beta$  die lineare Heizrate im Thermolumineszenzexperiment darstellt und ermittelt die Extremwerte von Gl.10, erhält man einen Zusammenhang zwischen Heizrate und der Temperatur im Maximum der Kurve:

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} = \frac{E_t}{kT_m} - \ln \frac{\nu}{E_t} \quad \text{Gl.11.}$$

Diese Gleichung basiert auf der vereinfachten Annahme, dass befreite Defekte nicht wieder eingefangen werden, sondern direkt mit einer Lochfalle rekombinieren (Kinetik erster Ordnung). Für den Fall einer Kinetik höherer Ordnung müsste ein weiterer Faktor eingeführt werden, der die Tendenz des Wiedereinfangs beschreibt. Es

konnte jedoch gezeigt werden, dass die hier verwendete Methode der unterschiedlichen Heizraten auch für Kinetiken höherer Ordnungen eine sehr gute Annäherung darstellt [CHE97]. Aus Gl.11 geht hervor, dass die Auftragung von  $\ln(T_m^2/\beta)$  gegen  $1/T_m$  eine Gerade mit der Steigung  $E_i/k$  und einem y-Achsenabschnitt von  $y(0)=-\ln(k_v/E_i)$  ergibt. In Abb. 50 sind die Thermolumineszenzspektren einer PVB5-Probe bei unterschiedlichen Heizraten verglichen. Die Berechnung der Fallenenergie erfolgte durch Auftragung der Maxima der TL-Kurven und einem Fit nach der in Gl.11 beschriebenen Geradengleichung (Abb. 50 rechts).

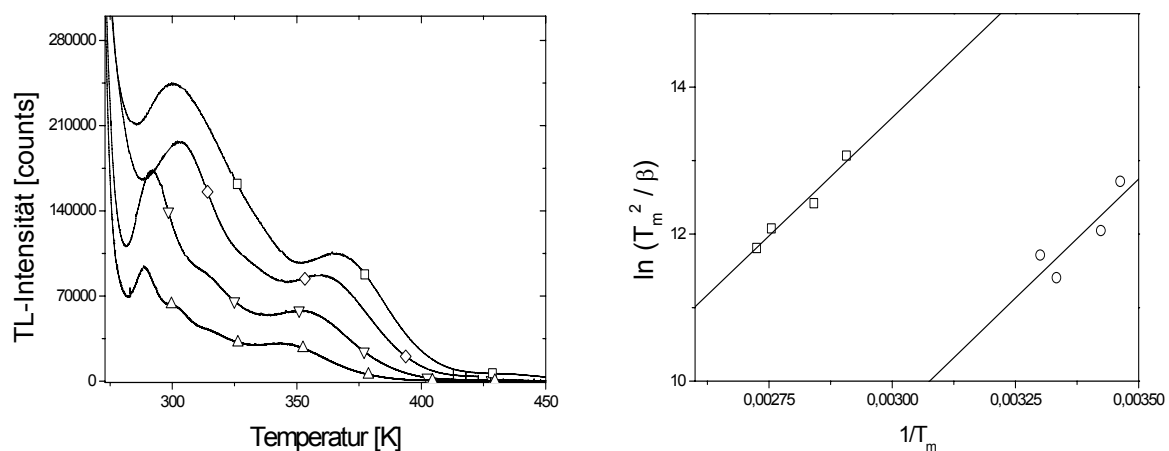


Abb. 50. Links: Thermolumineszenzspektren einer PVB5-Probe aufgenommen bei unterschiedlichen Heizraten:  $\Delta$  0,25K/s,  $\nabla$  0,5K/s,  $\diamond$  0,75K/s,  $\square$  1K/s. Rechts: Auftragung von  $\ln(T_m^2/\beta)$  gegen  $1/T_m$ .  $\square = T_m$  des erstes Maximums und  $\circ = T_m$  des zweites Maximums.

Aus Abb. 50 (rechts) berechnen sich die Energien für den Defekt D1 zu  $E_{t1}=0,56\text{eV}$  bei einer Frequenz von  $\nu_1=132\cdot 10^6$  und für den Defekt D2 zu  $E_{t2}=0,55\text{eV}$  bei  $\nu_2=1,96\cdot 10^6$ . Die im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen Aktivierungsenergien deuten dabei auf den gleichen Defekt hin, der allerdings eine unterschiedliche Umgebung vorfindet, wie man aus den unterschiedlichen Sprungfrequenzen ersehen kann.

Der Unterschied der TL-Spektren zwischen einer Pulverprobe und einer keramischen Probe ist in Abb. 1 dargestellt. Die in keramischen Proben beobachteten zwei Maxima bei 280°C und 350°C treten bei der Pulverprobe nicht auf, was auf die Bildung neuer Defekte hinweist. Um den Zusammenhang zwischen dem thermischen Verhalten der Fallen und dem PSL-Mechanismus zu verstehen, wurden durch eine

LED in regelmäßigen Abständen von 20sec ein Lichtimpuls von 50 $\mu$ sec Dauer und einer Wellenlänge von 590nm aufgebracht und die PSL registriert.

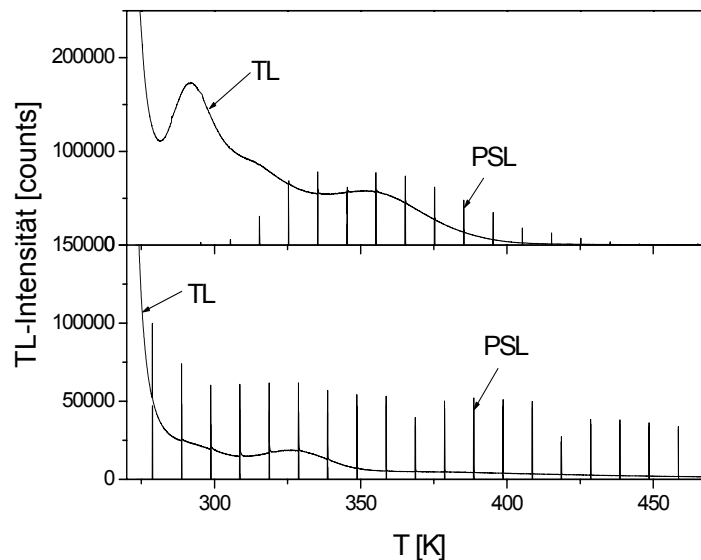


Abb. 51. Vergleich der Thermolumineszenzspektren und den zugehörigen PSL Intensitäten der F52-Pulverprobe (unten) und der PVB5-Probe (oben).

In Abb. 51 sind die auftretenden PSL-Peaks von der TL-Kurve subtrahiert worden und separat dargestellt. Im Vergleich zu der Pulverprobe bei der von Anfang an ein PSL-Signal zu sehen ist, tauchen im Fall der keramischen Probe erst mit dem Zerfall des Defektes D1 PSL-Peaks auf, was auf eine Korrelation der beiden Defekte D1 und D2 hindeutet. Während die Peaks der Pulverprobe bis zu einer Temperatur von 450K nur leicht zurückgehen, verschwinden die PSL-Peaks der keramischen Probe mit dem Zerfall des Defektes D2 fast vollständig. Der Defekt D2 ist demnach photostimulierbar und im Vergleich zu den PSL-aktiven Defekten der Pulverprobe thermisch deutlich instabiler. Eine Interpretation dieser Ergebnisse und denen des letzten Kapitels führten zu dem im nächsten Kapitel dargestellten Speichermechanismus in keramischen NIPs.

### 6.5.3 Modell zur Beschreibung des Speichermechanismus in keramischen NIPs

Aus den PSL-Spektren in Kap.6.5.1 kann abgeleitet werden, dass bei Pulverproben ein anderer Defektstabilisierungsmechanismus als bei Folien und keramischen Proben vorliegt. Die Steigerung des PSL-Signals lässt dabei auf eine effektivere

Fallenstabilisierung schließen. In keramischen Proben tauchen im Vergleich zu Pulverproben zwei neue, miteinander korrelierte Defekte auf, wobei einer davon photostimulierbar ist. Das im folgenden beschriebene Modell stellt eine mögliche Interpretation dieser Ergebnisse dar, welche zu einem Bildungsmechanismus für photostimulierbare Defekte in keramischen Proben führt. Ein direkter Beweis dieses Modells ist mit den hier durchgeführten Untersuchungen allerdings nicht möglich. Zunächst wird ein einzelnes Speicherleuchtstoffkorn betrachtet, dessen Gitterstruktur an der Oberfläche im Vergleich zum Korninneren stark gestört ist. Als Folge davon können die Aktivierungsenergien oberflächennaher Defekte niedriger liegen als für Defekte im Korninneren, so dass die Diffusion bereits bei RT einsetzen kann. Sind die Defekte einmal mobilisiert, können sie auf ein F-Zentrum treffen und spontan rekombinieren. Wird dabei Energie an ein Europium-Ion übertragen, kommt es zur Lumineszenz. Schematisch ist dieser Mechanismus in Abb. 52 dargestellt. Je nach Korngröße kann sich der gestörte Bereich über das gesamte Korn erstrecken, so dass bei kleinen Körnern annähernd keine PSL mehr beobachtet wird, wie dies bei den Ausgangspulvern zur Keramiksynthese der Fall ist (s. Abb. 49 S.86). Wird dieses Pulver jedoch zur Keramik weiterverarbeitet, liegt die PSL-Intensität um etwa ein bis zwei Größenordnungen über dem zu erwartenden Wert (s. Tab. 15 S. 85). Gleiches gilt für die untersuchten Folienbildplatten. Der zusätzliche PSL-Gewinn muss folglich mit einer Stabilisierung von oberflächennahen Defekten zusammenhängen.

1. Durch den Einfluss der Oberfläche entsteht ein gestörter Bereich, in dem die Diffusion von Defekten erleichtert wird (hier für ein mobilisiertes Lochzentrum dargestellt).
2. Die Lochfalle trifft auf ein Farbzentrum und rekombiniert.
3. Befindet sich ein Europium-Ion in unmittelbarer Nachbarschaft, kann die bei der Rekombination freiwerdende Energie resonant übertragen und das Europium-Ion zum Leuchten angeregt werden.

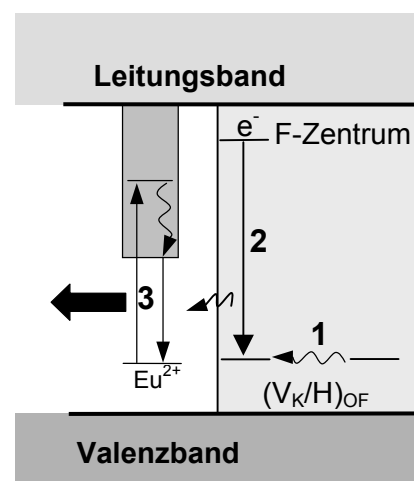


Abb. 52. Rekombinationsmechanismus von Elektronen/Lochfallen an einer gestörten Kornoberfläche von pulverförmigem BaFBr:Eu<sup>2+</sup>.



Es wäre denkbar, dass die in Pulverproben gestörte Oberfläche durch Wechselwirkung mit einem benachbarten Korn eine höhere kristalline Ordnung aufweist. Die Aktivierungsenergie der oberflächennahen Defekte könnte so zu höheren Werten verschoben sein und die Defekte wären stabilisiert. Ordnet man dem ersten TL-Peak die thermische Aktivierung solcher stabilisierter Defekte zu, kann man aus der berechneten Aktivierungsenergie von 0,56eV schließen, dass es sich bei dem Defekt um eine Lochfalle handelt, da dieser Wert in einem für solche Defekte typischen Bereich liegt (siehe hierzu [THO91]). Im folgenden sollen diese in Korngrenzennähe vermuteten Lochfallen als  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren bezeichnet werden. Wie aus den TL-Spektren hervorgeht, führt die Stabilisierung dieser  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren nicht unmittelbar zur PSL, da erst nach deren Zerfall ein PSL-Signal beobachtet wird. Dieses Phänomen kann wie folgt gedeutet werden: Thermisch aktiviert werden die  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren mobilisiert und beginnen zu diffundieren. Nun bieten sich für die Lochfallen zwei Möglichkeiten, wie diese stabilisiert bzw. vernichtet werden können:

- a) Trifft ein Defekt auf ein F-Zentrum kann er spontan rekombinieren und dabei ein benachbartes Europium-Ion anregen. Dieser Vorgang würde zur Lumineszenz führen und wäre dem ersten TL-Peak zuzuordnen.
- b) Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, dass die mobilisierten Lochzentren in der Nachbarschaft eines Europium-Ions unter Bildung eines  $Eu^{2+}_{KG}/\text{Lochkomplexes}$  stabilisiert werden. Dieser Defekt entspricht den im Korninneren vorliegenden, photostimulierbaren  $Eu^{2+}$ -Lochkomplexen. Da dieser Defektkomplex erst in Folge der Mobilisierung der  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren entsteht, tritt erst mit der einsetzenden Thermolumineszenz nach a) ein PSL-Signal auf. Der zweite TL-Peak zeigt, dass diese  $Eu^{2+}_{KG}/\text{Lochkomplexe}$  im Vergleich zu denen eines Pulvers thermisch deutlich instabiler sind, was auf eine weiterhin gestörte Defektumgebung hindeutet. Da mit dem thermisch aktivierten Zerfall dieser  $Eu^{2+}_{KG}/\text{Lochkomplexe}$  kein nennenswertes PSL-Signal mehr beobachtet wird, kann man davon ausgehen, dass in den keramischen Proben annähernd die gesamte Speicherung über die Ausbildung dieser korngrenzennahen  $Eu^{2+}_{KG}/\text{Lochkomplexe}$  abläuft.

Schematisch ist dieser Prozesse in Abb. 53 dargestellt.

1. Thermisch aktiviert beginnen die  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren zu diffundieren
2. Ein Teil der  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren trifft auf ein Europium-Ion und bildet einen photostimulierbaren  $Eu^{2+}_{KG}$ -Lochkomplex (links)
3. Der restliche Teil trifft auf ein F-Zentrum und rekombiniert. Hier unter Anregung eines Europium-Ions (rechts).

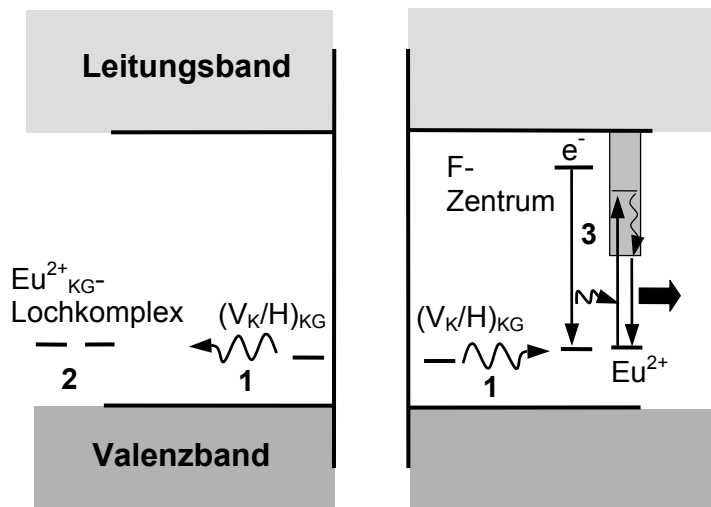


Abb. 53. Stabilisierungs- und Zerfallsmechanismus von oberflächennahen  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren in keramischen Proben.

Ein weiteres Indiz für den oben skizzierten Prozess ist das in Abb. 54 dargestellte röntgeninduzierte Europium-Nachleuchtverhalten einer keramischen Probe.

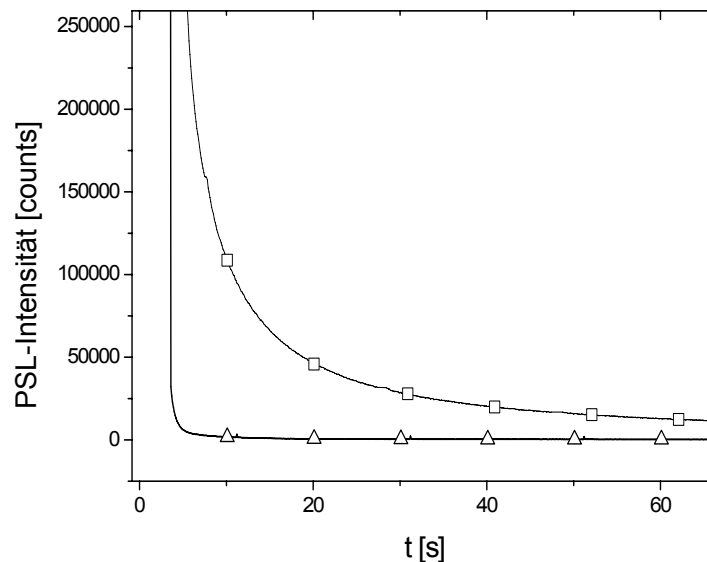


Abb. 54. Nachleuchtverhalten der  $Eu^{2+}$ -Emission in Folge von Röntgenbestrahlung einer Pulver- [△] und einer PVB-NIP [□].

Dieses hält im Vergleich zu einer grobkörnigen Pulverprobe deutlich länger an. Grund für dieses Nachleuchten ist entsprechend dem oben beschriebenen Modell

die, bei RT nur langsam ablaufende, thermische Aktivierung der  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren, was eine zeitliche Verzögerung der spontanen Rekombination nach sich zieht. Da erst mit dem Zerfall der  $(V_K/H)_{KG}$ -Zentren PSL-aktive Lochkomplexe entstehen, wurde vor dem Start der PSL-Messungen solange gewartet, bis das Nachleuchten abgeklungen war. In Foliensystemen ist keine erhöhte Nachleuchtdauer des Europium-Ions beobachtet worden. Man kann demnach davon ausgehen, dass eine weitere Minimierung der Oberflächenstörung, z.B. durch eine homogenere und vollständigere Bedeckung der Kornoberfläche, stattfindet. Der Speichermechanismus würde dem im Korninneren entsprechen, wodurch sich das fehlende Nachleuchten und die hohe PSL-Intensität erklärt.

## 6.6 Vergleich einer keramischen NIP mit einer kommerziellen NIP

Ein Vergleich der PSL-Spektren in Folge von Neutronenbestrahlung und Röntgenbestrahlung ermöglicht den Vergleich der Sensitivität und der beim Speichermechanismus ablaufenden Prozesse, da im Fall von Röntgenbestrahlung der Speichermechanismus ohne den Umweg der Neutronenkonversion erfolgt. Alle Proben wurden im FZ-Jülich für 1 Min. mit Neutronen bestrahlt. In Abb. 55 (links) sind die PSL-Spektren in Folge von Neutronenbestrahlung dargestellt. Im Vergleich zu einer kommerziellen Folien NIP wurde eine etwa 60% niedrigere PSL-Intensität bei keramischen NIPs nach Neutronenbestrahlung beobachtet. Entgegen diesem Verhalten wurde in Folge von Röntgenbestrahlung eine deutlich höhere PSL-Intensität beobachtet (rechts).

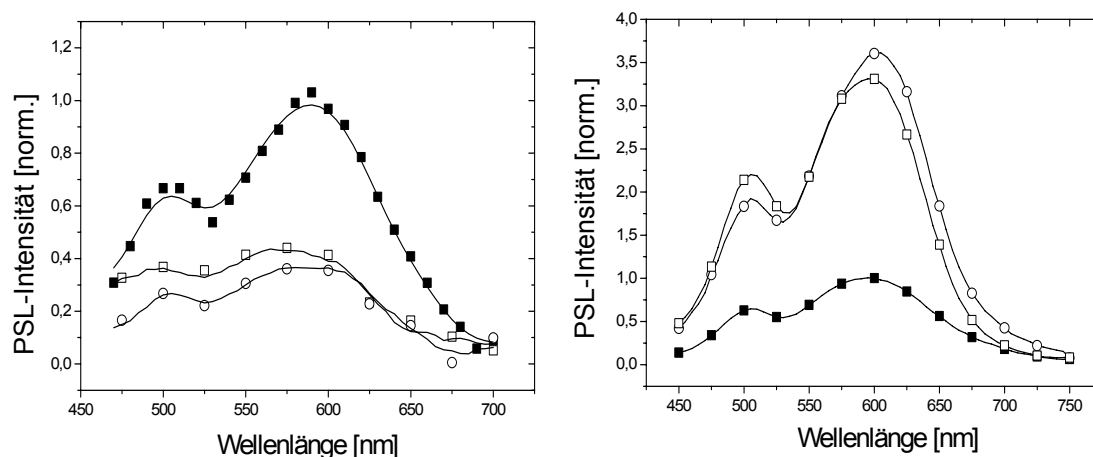


Abb. 55. Vergleich der PSL-Spektren keramischer NIPs mit einer kommerziellen Fuji-NIP nach Bestrahlung mit Neutronen (links) und nach

Röntgenstrahlung (rechts): ■ Fuji-NIP, □ PVB-NIP, ○ WP-NIP.

Die Steigerung in Folge von Röntgenbestrahlung kann auf die im letzten Kapitel diskutierten Einflüsse von Korngröße, Auslesevolumen und Defektstabilisierung zurückgeführt werden. Im Fall von Neutronenbestrahlung scheint ein zusätzlicher Effekt aufzutreten, der zu einem Abfall der PSL-Intensität in keramischen NIPs führt. Ein Unterschied der beiden Bildplatten besteht in der Verwendung der Konvertermaterialien. In den keramischen NIPs liegt  $\text{GdF}_3$  und in den Folien-NIPs  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  als Konvertermaterial vor. Vergleicht man diese beiden Konvertermaterialien miteinander, ergeben sich bei einer Wellenlänge der Neutronen von  $\lambda=2,42\text{\AA}$  für  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ein Absorptionskoeffizient von  $\sigma_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=1300\text{ cm}^{-1}$  und für  $\sigma_{\text{GdF}_3}=1100\text{ cm}^{-1}$ . Dies führt zu einem Unterschied der Tiefe, in der alle eingestrahlt Neutronen absorbiert werden und wirkt sich demzufolge auf die nötige Dicke der Bildplatte bzw. den benötigten Konvertergehalt aus, um alle Neutronen in einer gewissen Tiefe zu absorbieren. Für beide Systeme ist die effektive Dicke bekannt, so dass dieser Einfluss quantifizierbar ist und dies auch im Falle von Neutronenbestrahlung zu einem höheren PSL-Signal für keramische NIPs führen müsste. Ein Unterschied im Konversionsspektrum kann nicht erwartet werden, da die Neutronenabsorption im Kern erfolgt und die Relaxation der Gd-Kerne im MeV-Bereich liegt. Strahlung dieser Energie wird nicht durch die unterschiedlichen Bindungorbitale der Valenzelektronen beeinflusst. Es muss daher einen weiteren Unterschied geben, der die Defektbildung beeinflusst. Dieser könnte mit dem Vorliegen einer organischen Phase in Zusammenhang stehen, deren Einfluss im nächsten Kapitel diskutiert wird.

### **6.6.1 Einfluss des organischen Binders**

Da eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen PSL-Intensitäten einer Folien- und einer keramischen NIP in dem Einfluss einer organischen Phase vermutet wird, sind die PSL-Intensitäten einer mit Thermoplast (Crystalbon 509, T-E Klebtechnik Hannover) bedeckten Keramik (PVB5ORG) und einer unbedeckten Keramik (PVB5) miteinander verglichen worden. Beide Proben wurden am HMI für 10Min bestrahlt. Die laterale Verteilung der PSL-Intensitäten erfolgte mit dem in Kap. 4.3 beschriebenen Scanner und ist in Abb. 56 dargestellt.

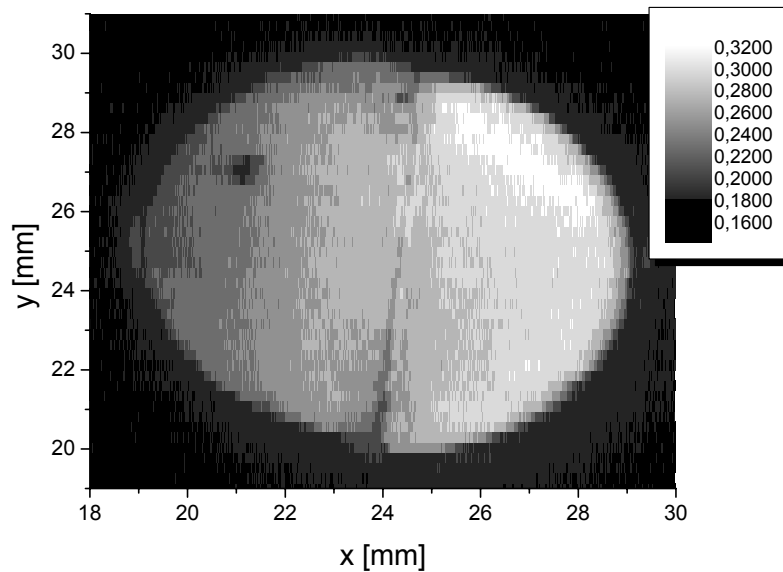


Abb. 56. Intensitätsverteilung der PSL der PVB5-Probe (links) und der PVB5ORG-Probe (rechts).

Vergleicht man die Intensitäten, ist eine Steigerung des PSL-Signals der beschichteten PVB5ORG-Probe zu erkennen, was verdeutlicht, dass durch das Einbringen einer organischen Phase eine Steigerung der Effektivität erreicht werden kann. Außerdem ist ein dunkler Punkt auf der linken Seite zu erkennen, der von einer vorher aufgetragenen Markierung herrührt. Außer der bereits beschriebenen zentrenstabilisierenden Wirkung der organischen Phase kann ein weiterer Effekt herangezogen werden, um die beobachtete Signalerhöhung zu erklären. Betrachtet man die beim Abbremsen der Konversionselektronen erzeugte Bremsstrahlung, ist diese eine Funktion der Ordnungszahl der beteiligten Elemente. Im Fall einer organikfreien Keramik stehen im Vergleich zu Foliensystemen nur schwere Elemente zum Abbremsen der Elektronen zur Verfügung. Die Elektronen werden entsprechend stärker abgebremst und die entstehende Bremsstrahlung ist zu höheren Energien verschoben. Beim Vorliegen einer organischen Phase entstehen durch die leichteren Elemente zusätzlich niederenergetische Röntgenstrahlen.

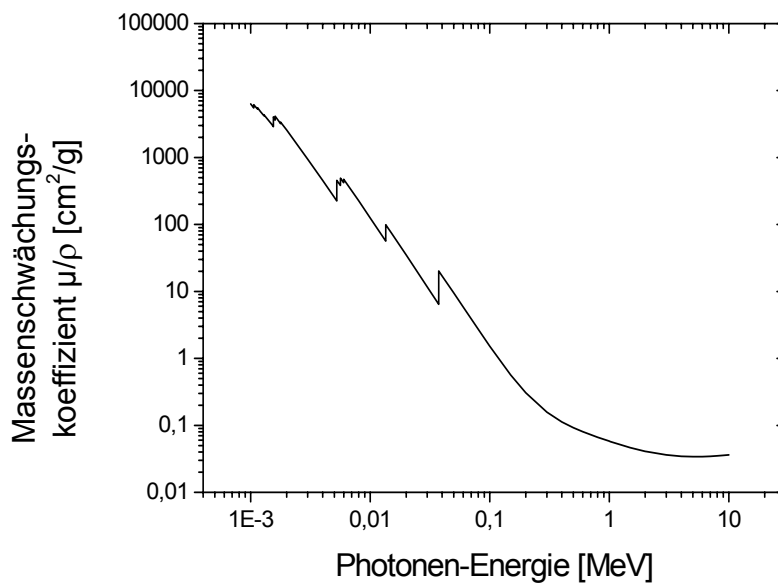


Abb. 57. Massenschwächungskoeffizient von BaFBr [XCO90].

Aus Abb. 57 kann man entnehmen, dass BaFBr:Eu<sup>2+</sup> einen höheren Absorptionsquerschnitt für niederenergetische Röntgenstrahlung besitzt. Die beim Abbremsen der Konversionselektronen durch die Organik erzeugten Röntgenquanten können demnach effektiver in Farbzentren umgewandelt werden, was zu einer Steigerung der PSL-Intensität führen würde. Ob nun die zentrenstabilisierende Wirkung für die beobachtete höhere PSL-Intensität verantwortlich ist oder der durch die organische Phase erhöhte Anteil niederenergetischer Röntgenstrahlung, kann mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen nicht bestimmt werden.

## 6.7 Synthese eines Prototyps

Aus den bisher gesammelten Ergebnissen wurde unter idealen Synthesebedingungen (s. Kap. 6.3.2) ein Prototyp der Größe 40x50mm über die PVB-Route hergestellt und dessen Auflösung und Effizienz mit der einer kommerziellen Folien-NIP verglichen. Von einem der Prototypen wurde das Bild einer TUD-Maske aufgenommen, welches in Abb. 58 dargestellt ist. Das Bild entstand durch Linescans in y-Richtung die mit einer Auflösung von 5μm aufgenommen wurden. Um Löscheffekte während des Auslesens zu vermeiden betrug die Schrittweite in x-Richtung 200μm. Das Profil eines einzelnen Linescans bei x=18mm ist separat dargestellt.

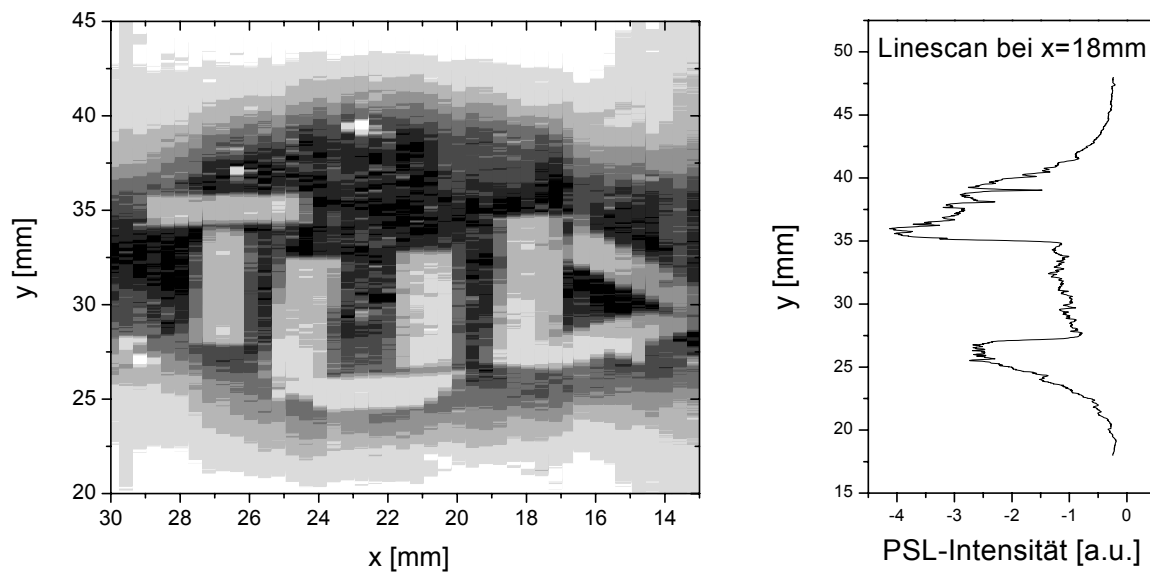


Abb. 58. Links: Aufnahme der Buchstaben TUD mit dem Prototyp einer PVB-NIP der Größe 40x50mm. Rechts: Linescan bei x=18mm.

### 6.7.1 Auflösung

Die Analyse der Auflösung eines Bildplattensystems gestaltet sich im Vergleich zu Detektorsystemen wie z.B. Zählrohren, CCD-Systeme oder Multiwire-Chambers komplexer. Für diese Detektoren, die durch ihre geometrische Konstruktion die Auflösung limitieren, muss lediglich die Größe der aktiven Detektorfläche bestimmt werden. Im Bildplattensystem wird die Auflösung durch Streuprozesse der Neutronen, des Ausleselichts und der beim Auslesen erzeugten Lichtquanten festgelegt. Eine reales Bildplattensystem würde deshalb eine infinitesimal dünne Linie nicht ebenso infinitesimal dünn abbilden können. Die Verbreiterung der Linie hat die Form einer Gaußkurve und lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot (x - x_c)^2}{w^2}\right) \quad \text{Gl.12.}$$

A=Fläche der Kurve

$y_0$ =Y-Achsenverschiebung

$x_c$ =X-Achsenverschiebung

$w$ =Halbwertsbreite

Geht man von einer um die Y-Achse symmetrischen Kurve ohne Y-Achsenverschiebung mit einer auf eins normierten Fläche aus und substituiert  $a=2/w^2$ , ergibt sich die sogenannte Line Spread Function (LSF) [RAU96, HAR86]:

$$y = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \exp(-ax^2) \quad \text{Gl.13.}$$

Der Faktor  $a$  beinhaltet die Halbwertsbreite der Gaußkurve und ist somit ein Maß für die Auflösung der Bildplatte. Je größer  $a$  wird, desto schmaler wird die Gaußkurve und dementsprechend besser die Auflösung. Sieht man die LSF als Überlagerung von sinusförmigen Schwingungen unterschiedlicher Frequenz und Amplitude, führt eine Verbreiterung des Signals zur Reduktion der Amplitude der Sinusschwingungen höherer Frequenzen. Umgekehrt würden bei einer ideal abgebildeten Deltafunktion alle Frequenzen mit der selben Amplitude vorkommen. Trägt man die Höhe der Amplitude gegen die Frequenz auf, kann aus der erhaltenen Kurve ein Maß für die Auflösung einer Bildplatte abgelesen werden. Die zugehörige Funktion, genannt Modulation Transfer Function (MTF) erhält man durch eine Fouriertransformation der LSF [MAT00].

$$y = FT \left\{ \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \exp(-ax^2) \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{w^2}{4a}\right) \quad \text{Gl.14.}$$

$w$  = Frequenz der entsprechenden Sinusschwingung in LP/mm

Normiert man diese Funktion fällt der Vorfaktor weg und man erhält die zur Berechnung der Auflösung verwendete Funktion:

$$y = \exp\left(-\frac{w^2}{4a}\right) \quad \text{Gl.15.}$$

Anschaulich lässt sich dieser Zusammenhang wie folgt darstellen: Legt man ein Gitter mit immer schmaler werdenden Schlitzen über eine Bildplatte, belichtet diese



und liest sie aus, erhält man ein Streifenmuster. Die Helligkeit der Streifen nimmt dabei mit abnehmender Spaltbreite ab. Die Abnahme der Helligkeit ist mit einer Reduktion des Kontrastes verbunden, was in der Betrachtungsweise überlagerter Sinusschwingungen einem Rückgang der Amplituden höherfrequenter Sinusschwingungen entspricht. Bei einer idealen Auflösung würden auch die höherfrequenten Sinusschwingungen mit der gleichen Amplitude vorkommen und das Streifenmuster wäre überall gleich hell. Da im Fall eines Streifengitters eine Rechteckfunktion vorliegt, muss diese in eine der Überlagerung von Sinusschwingungen entsprechende Form umgewandelt werden [FAS98] und man erhält die MTF. Eine Überlagerung der verschiedenen Sinusschwingungen würde wiederum die LSF ergeben. In Abb. 61 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Benutzt man eine Maske mit mehreren Schlitzen unterschiedlicher Breite, deren Schlitzabstand auf Linienpaare pro Millimeter skaliert ist, kann man die MTF direkt messen.

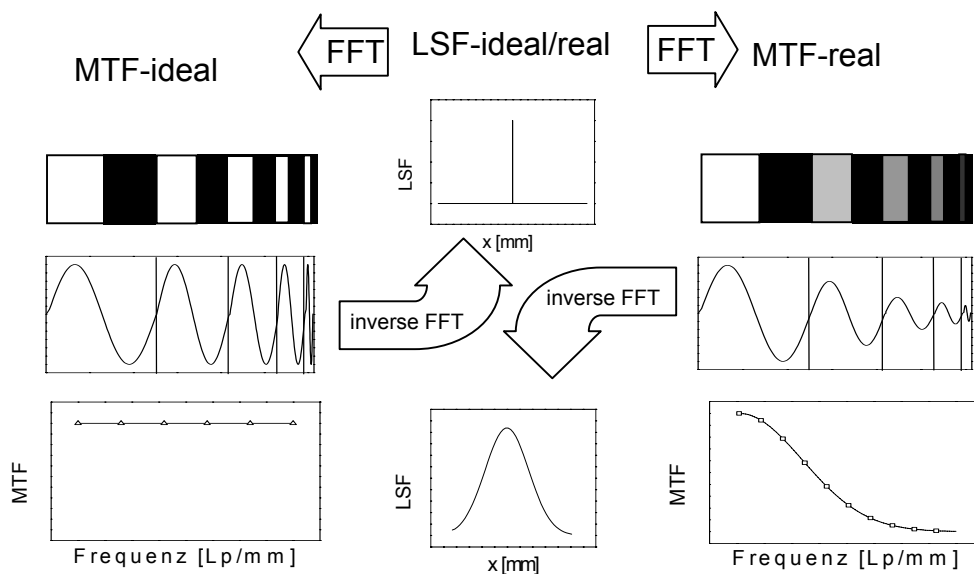


Abb. 59. Zusammenhang zwischen MTF und LSF für eine ideale (links) und eine reale Bildplatte (rechts).

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine weitere Methode zur Bestimmung der MTF angewandt, die auf der Verbreiterung des ausgelesenen Signals beim Anregen der Bildplatte mit einer Stufenfunktion basiert. Für eine ideale Auflösung würde man eine Rechteckfunktion erhalten, die unter realen Bedingungen in eine Fehlerfunktion übergeht. Dieser als Edge Spread Function (ESF) bezeichnete Kurvenverlauf kann mathematisch durch Integration der LSF abgeleitet werden [MAT00]:

$$y = \int \sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot \exp(-ax^2) = N + \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf}(x \cdot \sqrt{a}) \quad \text{Gl.16.}$$

N=Integrationskonstante

Die ESF beschreibt den Signalanstieg beim Anregen der Bildplatte mit einer Stufenfunktion. Die Bildplatte wird dazu mit einem scharfkantigen Absorber abgedeckt und das Detektorsignal in der Nähe der Kante ausgewertet. Durch Anfitzen der Daten mit Gl.16 erhält man den, die Auflösung bestimmenden Faktor  $a$  und kann diesen direkt in Gl.15 einsetzen und erhält die MTF. Der Ausdruck für die LSF gilt nur für eine um die Y-Achse symmetrische Funktion ohne Y-Achsenabschnittsverschiebung. Entsprechend gilt für Gl.16, dass deren Wendepunkt bei  $x=0$  liegen muss. Weiterhin wurde für die LSF angenommen, dass deren Flächeninhalt eins ergibt, woraus sich für  $N$  in der ESF der Wert  $\frac{1}{2}$  ergibt, wenn  $x$  von 0 bis 1 läuft. In Abb. 60 sind Beispielkurven für die LSF, ESF und die MTF sowie deren mathematischer Zusammenhang dargestellt.

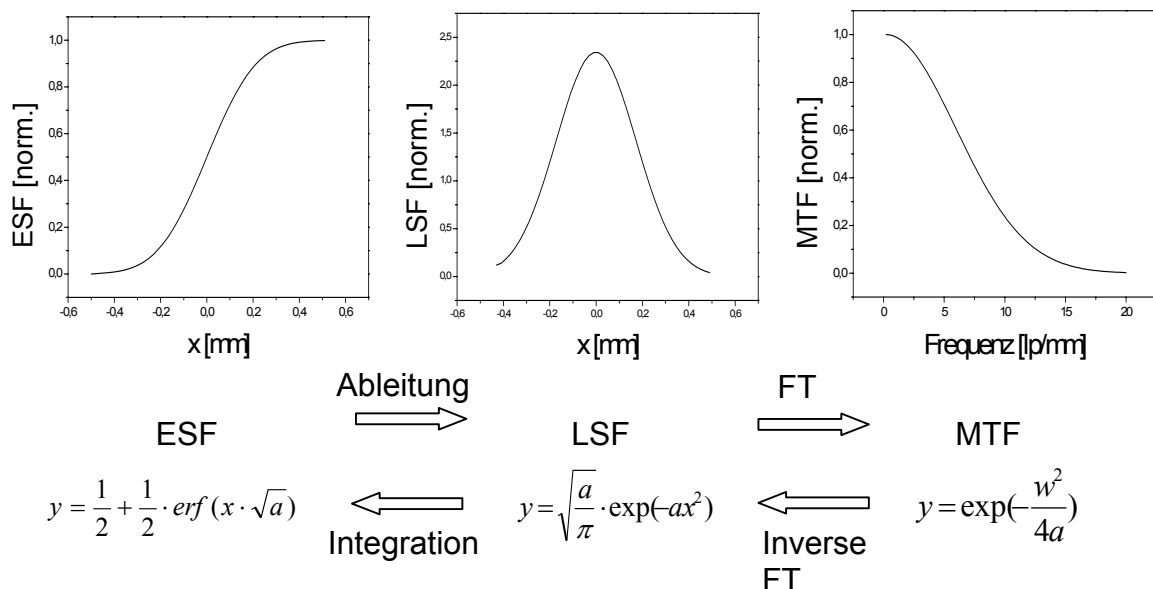


Abb. 60. Zusammenhang zwischen ESF, LSF und MTF.

Um die Bestrahlung der Bildplatte mit einer Stufenfunktion zu realisieren wurde ein 100µm dickes Gd-Blech als Absorberkante verwendet. Die Bestrahlung erfolgte im FZ-Jülich bei einer Bestrahlungsdauer von 1min. Die Auflösung ist, wie bereits

erwähnt, nicht allein durch die Qualität der Bildplatte festgelegt, sondern wird stark von dem verwendeten Auslesesystem beeinflusst. Jedes Scannersystem besitzt aufgrund der Strahlbreite des Lasers und dessen geometrischer Konstruktion ein limitiertes Auflösungsvermögen, das gleichzeitig die maximal messbare Auflösung einer Bildplatte bestimmt. Für den in Kap. 4.3 beschriebenen Scanner wurde die maximale Auflösung durch einen Scan über zwei stark unterschiedlich reflektierende, scharf abgegrenzte Medien bestimmt. So konnten die durch das Detektorsystem einfließenden Auflösungsparameter berücksichtigt werden. In Abb. 61 (links) sind die gemessenen ESFs von einer PVB- und einer Folien-NIP sowie die beim Scan über zwei unterschiedlich reflektierende Medien erhaltenen Daten dargestellt.

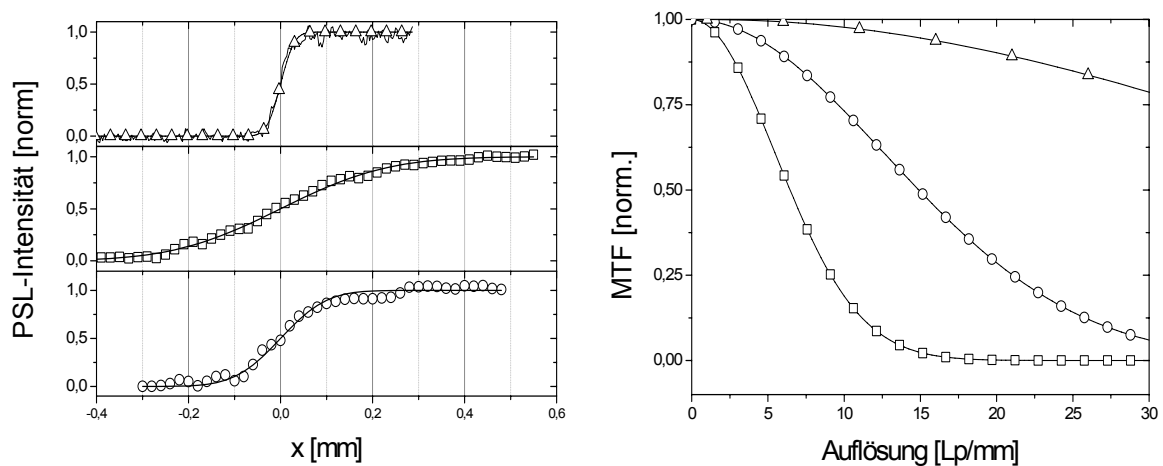


Abb. 61. PSL-Abfall an einer Kante und die daraus abgeleiteten MTF:  
 $\Delta$  Scanner,  $\circ$  PVB-NIP,  $\square$  Fuji-NIP.

Den stärksten Anstieg erhält man bei der Bestimmung der maximalen Auflösung des Scannersystems, so dass die für die Bildplatten ermittelten Kurvenverläufe nicht durch eine Limitierung der Auflösung durch das Scannersystem begrenzt werden. Die durch Gl.16 gefitteten Kurvenverläufe sind als durchgezogene Linien dargestellt. Die ermittelten Auflösungs-faktoren sind in Tab. 16 aufgelistet. Die aus diesen Werten berechneten MTFs (Abb. 61 rechts) erlauben es für einen bestimmten Schwellwert, der dem Kontrastunterschied zwischen Signal und Hintergrund entspricht, die zugehörigen Auflösungen in LP/mm abzulesen. Für einen Wert von 0,2 sind die entsprechenden Werte ebenfalls in Tab. 16 aufgelistet. Die Auflösung für eine PVB-NIP bei einem Schwellwert von 0,2 liegt dabei mit 23Lp/mm etwa doppelt so hoch wie die einer Folien-NIP.

Tab. 16. Vergleich der Auflösung einer PVB5 mit einer kommerziellen NIP.

Probe	Auflösungsparameter	Auflösung bei einem Schwellwert von 0,2
Folien-NIP	$a=15$	10 [Lp/mm]
Keramische NIP	$a=80$	23 [Lp/mm]

Die erreichbare Auflösung wird bei Bildplattensystemen durch die Laseraufstreuung an den Leuchtstoff- und Konverterpartikeln limitiert. Die erhöhte Auflösung in keramischen Bildplatten muss demnach auf einer kleineren Streubirne basieren. Vergleicht man die beiden Bildplattentypen miteinander, erfolgen in einem Foliensystem die Streuprozesse an den Phasengrenzen zwischen Organik und eingebetteten Körnern. Innerhalb der Matrix breitet sich das Licht ungehindert aus und kann unter Umständen einige Körner passieren, bevor es wieder von einem Korn gestreut wird. In einer polykristallinen Matrix hingegen stellt jede Korngrenze ein Streuzentrum dar, so dass die mittlere freie Weglänge des Lichts durch den Korndurchmesser limitiert wird. In diesem Fall beträgt der mittlere Korndurchmesser der Keramiken ca.  $5\mu\text{m}$  im Vergleich zu  $10\mu\text{m}$  einer Folien-NIP. Die polykristallinen Keramiken weisen demzufolge eine höhere Konzentration an Streuzentren auf, die zur Eingrenzung der Streubirne und somit zur Steigerung der Auflösung führt (s. Abb. 62)

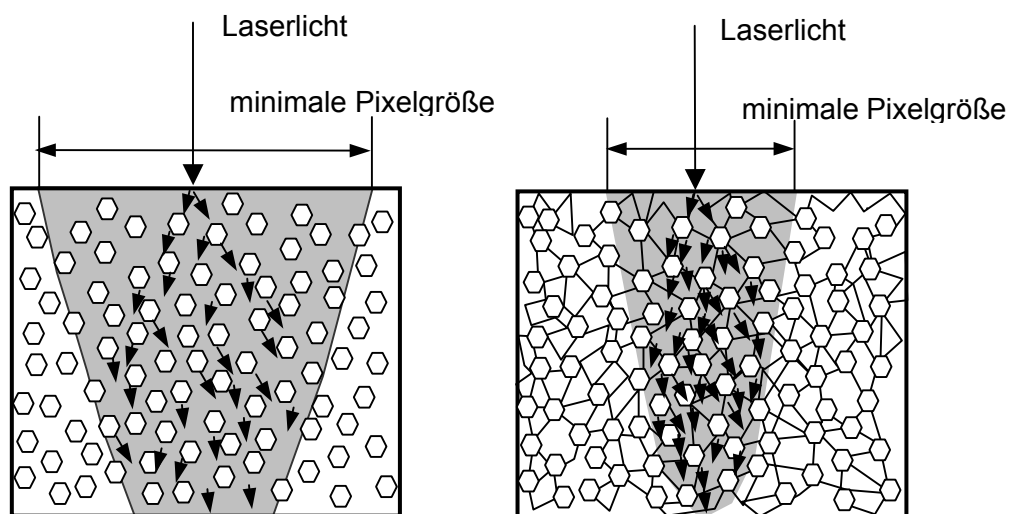


Abb. 62. Unterschiedliche Streubirnen (■) einer Folien-Bildplatte (links) und einer polykristallinen keramischen Bildplatte (rechts). Die Anzahl der Pfeile symbolisiert die Streudichte.

### 6.7.2 Detective Quantum Efficiency

Die Nachweisempfindlichkeit von Detektorsystemen beschreibt wie viele der einfallenden Teilchen vom Detektor tatsächlich nachgewiesen werden können. Die Quanteneffizienz (QE) erfasst diesen Zusammenhang quantitativ und ist definiert als das Verhältnis zwischen detektierten Teilchen und Gesamtzahl der einfallenden Teilchen:

$$QE = \frac{\text{Anzahl der detektierten Teilchen}}{\text{Anzahl der einfallenden Teilchen}} \quad \text{Gl.17.}$$

Für einen zählenden Detektor, der Einzelereignisse summiert, ist diese Größe leicht zu bestimmen. Man benötigt nur die Kenntnis der insgesamt eingefallenen Teilchen und setzt diese mit der vom Detektor gemessenen Anzahl ins Verhältnis. Für einen integrierenden Detektor, dessen Ausgangssignal pro einfallendem Teilchen variiert, kann die Anzahl der detektierten Teilchen nicht mehr exakt bestimmt werden. Die Effizienz des Detektors muss folglich um diese Varianz korrigiert werden, was die Einführung der Detective Quantum Efficiency (DQE) zur Folge hat. Sie ist definiert als das Verhältnis der relativen quadratischen Signal-Rauschverhältnisse von Detektor- zu Eingangssignal und beschreibt somit unabhängig von dem Funktionsprinzip des Detektors dessen Effizienz.

$$DQE = \frac{\frac{\langle I_{out} \rangle^2}{\sigma_{out}^2}}{\frac{\langle I_{in} \rangle^2}{\sigma_{in}^2}} \quad \text{Gl.18.}$$

$\sigma_{out}$ =Standardabweichung des Messsignals

$I_{out}$ =Erwartungswert des Messsignals

$\sigma_{in}$ =Standardabweichung des Eingangssignals

$I_{in}$ =Erwartungswert des Eingangssignals

Für einen poissonverteilten Neutronenstrahl gilt  $I_{in}=\sigma_{in}^2$  und Gl.18 geht in Gl.19 über:

$$DQE = \frac{\langle I_{out} \rangle^2}{\sigma_{out}^2 \langle I_{in} \rangle} \quad \text{Gl.19.}$$

Die DQE kann maximal den Wert eins annehmen und zwar genau dann, wenn ein Detektor das Rauschen des Ausgangssignals mit derselben Rauschstatistik des Eingangssignal wahrnimmt. In realen Systemen kommen durch die Ausleseprozesse zusätzliche Beiträge zum Rauschen hinzu, so dass die DQE eines realen Detektors immer kleiner als eins ist. Im Fall einer NIP treten dabei mehrere Prozesse auf, die einen zusätzlichen Beitrag zum Rauschen liefern:

- Konversion der Neutronen in Elektronen
- Elektronendiffusion und Absorption im Speicherleuchtstoff
- Bildungseffizienz von stabilen, stimulierbaren Farbzentren
- Anregung der Farbzentren durch Laserlicht (PSL) und Diffusion der Lichtquanten
- Detektion der Lichtquanten durch einen Photomultiplier

Betrachtet man die letzten beiden Punkte, so wird deutlich, dass diese überwiegend von den zur Verfügung stehenden Auslesegeräten abhängen und weniger von der Bildplatte selbst. Die DQE bezieht sich folglich immer auf ein komplettes Auslesesystem und nicht auf die Bildplatte alleine. In diesem Fall wurde zum Auslesen der in Kap. 4.3 beschriebenen Scanner verwendet, so dass bei der Bewertung der DQE das System Keramik/Folien-NIP/Scanner betrachtet werden muss.

Die zur Berechnung der DQE benötigten Daten wurden im FZ-Jülich gemessen. Das Rauschen des primären Neutronenstrahls wurde mit Hilfe eines  $\text{He}^3$ -Zählrohrs bestimmt. Dazu wurden in identischen Zeitintervallen von 30sec die Zahl der vom Zählrohr detektierten Neutronen notiert und aus diesen Werten der Mittelwert  $\langle I_{in} \rangle$  berechnet [Abb. 63 links].

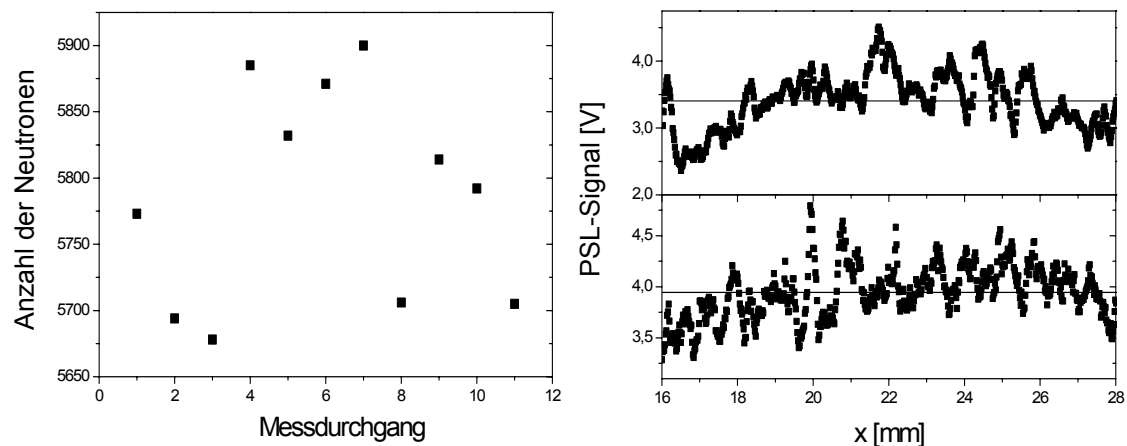


Abb. 63. links: Fehlerstatistik des Neutronenstrahls rechts: Linescan des keramischen Prototyps (oben) und einer Folien-NIP (unten).

$\langle I_{\text{out}} \rangle$  und  $\sigma_{\text{out}}$  ergaben sich durch Analyse eines Linescans [Abb. 63 rechts]. Dazu wurden die Proben für 1 min. bestrahlt und die Intensitätsverteilung der erhaltenen PSL-Intensitäten gemessen. Aus den Daten wurden durch Bildung des Mittelwertes und der Standardabweichung  $\langle I_{\text{out}} \rangle$  und  $\sigma_{\text{out}}$  berechnet. Die berechneten Werte sind in Tab. 17 mit Werten aus der Literatur verglichen. Die kommerzielle Folien-NIP weist eine etwa 4-fach höhere DQE auf als der keramische Prototyp und liegt mit einem Wert von 0,039 deutlich unter den in [SEG94], [RAU96] und [SCH03] berechneten DQE-Werten.

Tab. 17. Vergleich der DQE eines keramischen Prototypen mit einer kommerziellen NIP.

Probe	Mittelwert	Standardabweichung	DQE
Primärstrahl	5786		
Folien-NIP	3,93	0,26	0,039 0,182 [SEG94] 0,400 [RAU96] 0,375 [SCH03]
Keramische NIP	3,39	0,42	0,011

Ein Grund für diese Abweichung könnte in der Verwendung unterschiedlicher Auslesesysteme liegen. Die in [SCH03] ermittelten Werten wurden ebenfalls mit dem

hier verwendeten Scannersystem gemessen. Allerdings befand sich zu diesem Zeitpunkt noch keine Aluminiumröhre in der Ulbrichtkugel, die eine Aufstreuung des Laserlichts verhinderte. Pro Pixel wurde so über einen größeren Bereich integriert, so dass größere Schwankungen im Signal- und Rauschbeitrag herausgemittelt wurden. Das gemessene Signal/Rauschverhältnis und die daraus resultierende DQE sind entsprechend zu höheren Werten verschoben. Diese verdeutlicht, wie stark die DQE von den Auslesebedingungen beeinflusst wird und dass nicht allein die Bildplatte ausschlaggebend für die DQE ist.

Die geringe DQE der keramischen Bildplatten kann auf die hohe Zahl der pro Pixel auftretenden Streuprozesse zurückgeführt werden. Im Vergleich zum Foliensystem liegen in keramischen Proben kleinere Körner vor, die pro ausgelesenem Volumen zu einer erhöhten Anzahl an Streuprozessen führt (s. Abb. 62). Da mit jedem Streuprozess ein zusätzlicher Rauschbeitrag entsteht, führt dies zu einem schlechteren Signal/Rauschverhältnis und schließlich zu einer schlechteren DQE. Einen weiteren Faktor stellen Inhomogenitäten der Probe dar, die ebenfalls die Streuprozesse beeinflussen. Durch eine Optimierung des Processings in bezug auf Homogenität könnte in dieser Beziehung eventuell eine Verbesserung erreicht werden. Die Anzahl der Streuprozesse bleibt dennoch aufgrund der kleineren Körner stets höher, so dass immer ein Kompromiss zwischen hoher Auflösung und hoher DQE eingegangen werden muss.

## **6.8 Stimulation einer NIP mit einem Rasterelektronenmikroskop**

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften keramischer NIPs am Neutronenstrahl ist mit einem hohen logistischen und organisatorischen Aufwand verbunden, da Forschungsreaktoren einerseits nicht flächendeckend zur Verfügung stehen und andererseits durch die, im Reaktor stattfindende Kernreaktion ein hohes Maß an Sicherheit erfordert. Weiterhin werden die oft aufwendigen Versuchsaufbauten in Reaktoren für die Untersuchung von Bildplatten meist nicht genutzt, da häufig ein einfacher Neutronenstrahl genügt. Diese Tatsachen führten zu dem Versuch, die den Speichermechanismus initiiierende Konversionselektronenstrahlung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops zu simulieren.



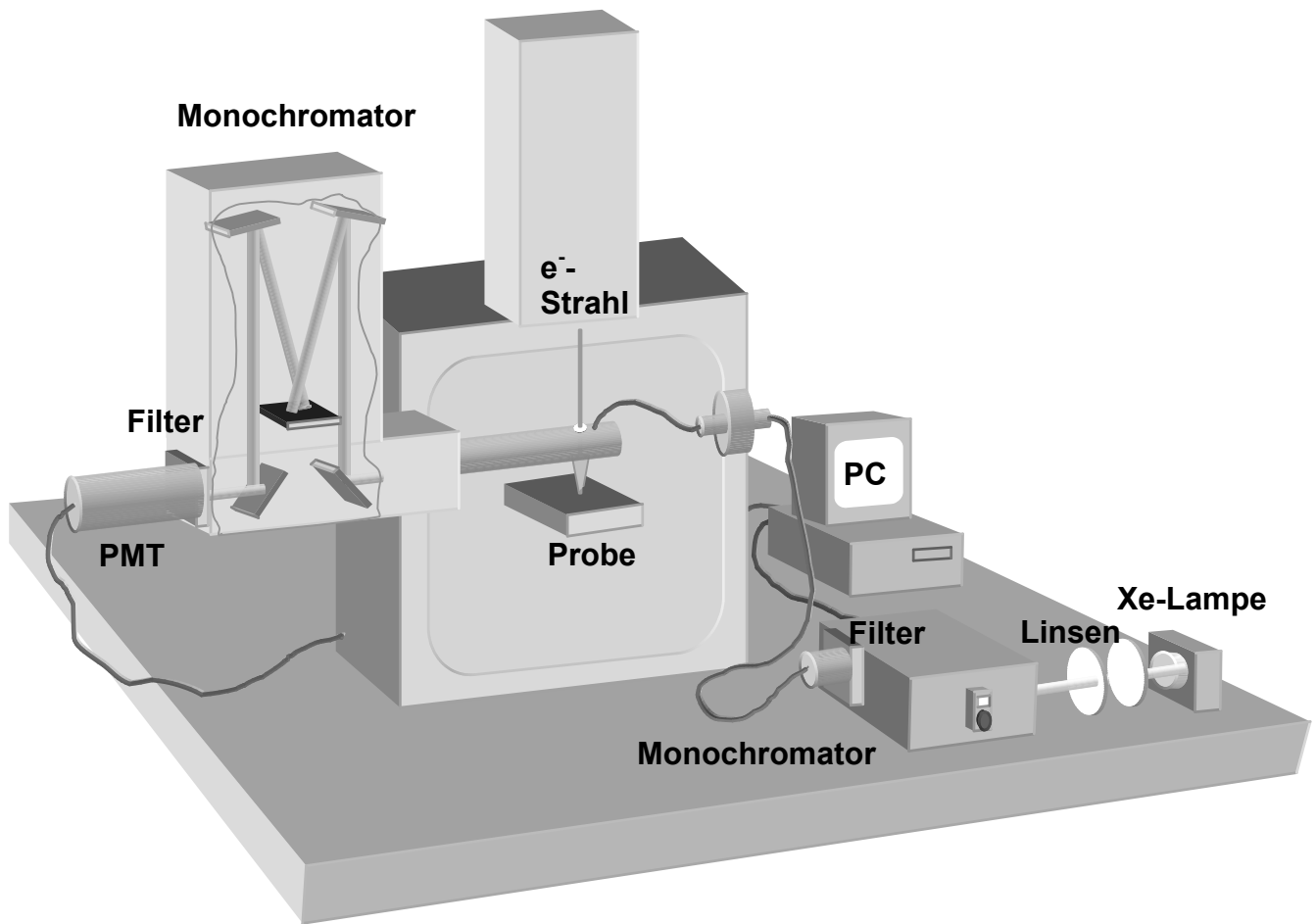


Abb. 64. Aufbau zur Messung der PSL nach Elektronenbeschuss.

Dazu wurde ein, mit einer Kathodolumineszenzeinheit der Firma Gatan ausgestattetes Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol (6300F) modifiziert. Das zur Stimulation der bestrahlten Proben notwendige Ausleselicht wurde mit Hilfe eines Lichtleitkabels auf die Probe geleitet. Außerhalb der Probenkammer erfolgte die spektrale Zerlegung des Lichts einer Xe-Lampe (Hamamatsu L2174) mit einem Monochromator der Firma Jobin Yvon (DH10) und die Einkopplung in ein Lichtleitkabel. Mit Hilfe eines UHV Flansches (Caburn 1513409 DN 16CF Fibre Optic Feedthrough Assembly) konnte die Durchführung des Lichtleitkabels in die Probenkammer ermöglicht werden. Durch ein zusätzliches Loch im Hohlspiegel, in welchem das Ende des Lichtleitkabels angebracht wurde, konnte das Stimulationslicht auf die Probe geleitet werden. Um höhere Ordnungen des ersten Monochromators herauszufiltern, wurde hinter den Monochromator ein Gelbglasfilter (Schott GG420) angebracht. Vor dem Photomultiplier befand sich zur Unterdrückung

höherer Ordnungen des zweiten Monochromators ebenfalls ein Filter (Schott BG39). Die Koordination der beiden Monochromatoren und des Photomultipliers erfolgte über einen Messrechner, der die Intensität des emittierten Lichts als Funktion der Wellenlänge aufzeichnete.

### **6.8.1 PSL nach Elektronenbeschuss**

Um die optischen Eigenschaften in Folge von Elektronenbeschuss mit denen nach Neutronenbestrahlung zu vergleichen, wurden die in Kap. 6.4.2 untersuchten WP-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung für 1h mit einem Elektronenstrahl bei einer Beschleunigungsspannung von 30kV bestrahlt. Im Vergleich zur Bestrahlung mit Neutronen ist der mit Elektronen aktivierbare Bereich auf oberflächennahe Schichten begrenzt. Die Eindringtiefe ist dabei durch die mögliche Beschleunigungsspannung der Elektronenquelle limitiert. Für das hier verwendete Gerät liegt diese bei maximal 30kV, was nach [EMI01] zu einer Eindringtiefe von 5µm führt. Im Vergleich dazu aktivieren Neutronen bei optimaler Zusammensetzung die Bildplatte bis zu einer Tiefe von 450µm (s. Kap. 6.3.4 und Kap. 6.4.2). Man erreicht somit aus dem Vergleich der PSL-Spektren nach Neutronenbeschuss bzw. nach Elektronenbeschuss die Trennung der in Oberflächennähe und der im Bulk gebildeten Defektzentren. Das geringe aktivierte Volumen bei der Elektronenbestrahlung resultiert in einem entsprechend niedrigen PSL-Signal. Um trotzdem eine ausreichende Signalhöhe zu erhalten, wurde das zum Auslesen verwendete Licht nicht durch zusätzliche Metallfilter geschwächt. Als Folge einer hohen Ausleselichtintensität kann es jedoch mit zunehmender Messdauer zu einer Verfälschung der Spektren durch bereits gelöschte Farbzentren kommen. In Abb. 65 sind einige der aufgenommenen PSL-Spektren dargestellt. Die 10 bzw. 30Vol% GdF<sub>3</sub> enthaltenden Proben weisen ein Maximum bei 610 bzw. 650nm auf und ein weiteres Maximum bei 550nm. Die 5Vol%GdF<sub>3</sub> enthaltende Probe zeichnet sich durch drei Maxima bei 475, 575 und 595nm aus und die mit einem Gehalt von 50Vol% GdF<sub>3</sub> hergestellte Probe weist zwei Maxima bei 485 und 530nm auf. Im Vergleich dazu weisen alle nach Neutronenbestrahlung gemessenen PSL-Spektren F(Br<sup>-</sup>)-Zentren auf (s. Abb. 38), die sich nur in ihrer Intensität unterscheiden.

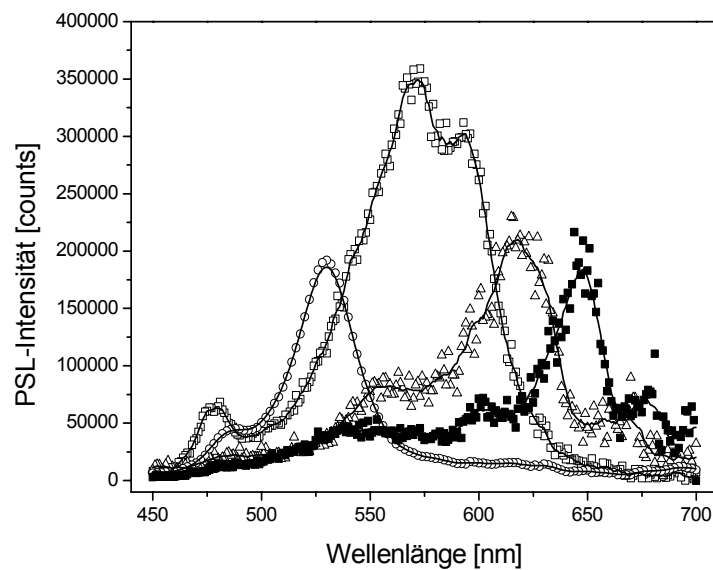


Abb. 65. PSL-Spektren nach Elektronenbeschuss keramischer WP-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung:  $\square$  5Vol%GdF<sub>3</sub>,  $\triangle$  10 Vol%GdF<sub>3</sub>,  $\blacksquare$  30Vol% GdF<sub>3</sub>,  $\circ$  50Vol% GdF<sub>3</sub>.

Die durch Elektronenbeschuss in oberflächennahen Schichten generierten PSL-Eigenschaften sind demnach nicht mit denen durch Neutronenbeschuss vergleichbar. Dieses Verhalten kann auf den, in Kap. 6.6 beschriebenen, Zusammenhang zwischen der Oberflächenmodifikation und den daraus resultierenden PSL-Eigenschaften zurückgeführt werden. In einer keramischen Probe wurde die Ausbildung stimulierbarer Farbzentren in der Umgebung von Korngrenzen beobachtet. Die Defekte werden dabei durch gegenseitige Beeinflussung zweier benachbarter Speicherleuchtstoffoberflächen stabilisiert. Sämtliche daraus resultierenden PSL-Spektren führten zur Bildung von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren. Die Stimulation der Oberfläche führte zu PSL-Spektren, die deutlich von diesem Verlauf abweichen. Je nach GdF<sub>3</sub>-Gehalt ergaben sich unterschiedliche Verläufe der Spektren. Dies lässt einerseits auf eine die Defektgeometrie beeinflussende Wirkung des Konverters schließen, andererseits kann aber auch die hohe Ausleselichtintensität zum vorzeitigen Löschen der Farbzentren führen. Dies hätte den vorzeitigen Rückgang der PSL-Intensität zur Folge, wodurch die PSL-Verläufe der 10 und 30Vol% GdF<sub>3</sub> enthaltenden Proben entstanden sein könnten. Der bei 650 bzw. 660nm einsetzende Anstieg des Signals entspräche dabei der einsetzenden Stimulation. Sind die gebildeten Farbzentren besonders instabil oder ist die Ausleselichtintensität besonders hoch, könnte ab 620 bzw. 650nm bereits eine

Reduktion der Farbzentren einsetzen, die zu einem Rückgang der PSL-Intensität führt, bevor das eigentliche Stimulationsmaximum erreicht wird.

Das Verfahren, mit einem Elektronenstrahl Farbzentren in einer Keramik zu erzeugen, eignet sich demnach nicht um einen Vergleich zur Zentrenbildung durch Neutronbestrahlung durchzuführen. Die Oberflächeneigenschaften keramischer Proben hinsichtlich der Wechselwirkungen mit der einfallenden Strahlung weichen zu sehr von den Eigenschaften des Bulks ab. Für die Untersuchung der Eigenschaften oberflächennah induzierter Farbzentren stellt dieses Verfahren jedoch ein geeignetes Instrument dar. So könnte die Analyse der zentrenstabilisierenden Wirkung einer Passivierungsschicht ermöglicht werden, sofern die Dicke der Passivierungsschicht in einer Größenordnung liegt, die von dem Elektronenstrahl durchdrungen werden kann.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Teil I

#### Phasendiagramm/Stöchiometrie:

Anhand des Phasendiagramms von  $\text{BaBr}_2$  und  $\text{BaF}_2$  liess sich nachweisen, dass  $\text{BaFBr}$  ohne Löslichkeitsbereich mit einer definiert stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegt. Trotzdem ergab sich ein Zusammenhang zwischen Anionenüberschuss und gebildetem Farbzentrentyp, woraus geschlossen wurde, dass eine Variation der Zusammensetzung im Bereich der Defektkonzentration den Speichermechanismus beeinflusst. Liegt eine Anionensorte im Überschuss vor, wird zunächst eine Minimierung der Leerstellenkonzentration dieser Sorte angenommen. Werden weitere Anionen eingebaut, kann dies nur auf Gitterplätzen der anderen Anionensorte erfolgen. Bei einem Fluorüberschuss würde dementsprechend die Leerstellenkonzentration an  $V_F$ -Leerstellen reduziert und weitere Fluorid-Ionen auf Bromplätzen substituiert. Umgekehrt würde bei einem Bromüberschuss zunächst die  $V_{Br}$ -Leerstellenkonzentration reduziert und weitere Bromid-Ionen auf Fluorplätzen substituiert. Die Auswirkungen dieser Verschiebung der Defektkonzentrationen führt im Fall eines Fluorüberschusses zu einer erhöhten Bromleerstellenkonzentration, die strahlungsinduziert mit Elektronen besetzt werden können. Weiterhin sind die auf Bromplätzen befindlichen Fluorid-Ionen aufgrund ihres geringeren Ionenradius leichter durch die aufgebrachte Strahlung von ihren Plätzen zu verdrängen. Beide Prozesse führen zur Bildung von  $F(Br^-)$ -Zentren. Umgekehrt liegt bei einem Bromüberschuss eine erhöhte Fluorleerstellenkonzentration vor und die Substitution größerer Bromid-Ionen auf den Plätzen kleinerer Fluorid-Ionen führt zu einer Gitteraufweitung in Folge dessen die in unmittelbarer Nachbarschaft der Bromid-Ionen befindlichen Fluorid-Ionen leichter zu verdrängen sind. Beides hat die Bildung von  $F(F^-)$ -Zentren zur Folge. Zudem konnte durch den beobachteten Verlauf der PSL-Spektren eine verzerrte Gitterumgebung der  $F(F^-)$ -Zentren nachgewiesen werden, die auf eine brominduzierte Gitteraufweitung zurückgeführt wurde.

#### Waschprozess/Sauerstoff:

Es konnte bewiesen werden, dass der Waschprozess durch den im MeOH enthaltenen Wasseranteil eine Zersetzung der  $\text{BaFBr}$ -Phase in  $\text{BaBr}_2$  und  $\text{BaF}_2$  bewirkt. Durch die höhere Löslichkeit des  $\text{BaBr}_2$  in MeOH wird ein entsprechender Fluor-

überschuss im Filtrat erzeugt, der wiederum die Bildung von  $F(Br^-)$  zur Folge hat. Außerdem könnte der im Lösungsmittel enthaltene Sauerstoff für die Bildung der  $F(Br^-)$ -Zentren verantwortlich sein, da bei der Sauerstoffbehandlung von Proben die ursprünglich  $F(F^-)$ -Zentren die Umwandlung in  $F(Br^-)$ -Zentren beobachtet wurde. Eine genaue Untersuchung dieses Einflusses steht allerdings noch aus.

#### **$V_K/H$ -Zentren:**

Durch Bestrahlung und Auslesen einer Fluorüberschussprobe bei unterschiedlichen Temperaturen, konnte das Verhältnis der gebildeten Lochfallen quantifiziert werden. Es ergaben sich dabei folgende Anteile:  $V_{K,korr} = 35,3$ ,  $H_{korr} = 12,5$ ,  $V_{K,unkorr} = 17,25$ ,  $H_{unkorr} = 0$ . Als Randbedingung wurde dabei angenommen, dass nur korrelierte  $V_K$ -Zentren durch thermische Aktivierung spontan zerfallen. Weitere Untersuchungen bezüglich der thermischen Stabilität der Lochfallen würden zusätzliche Einblicke in den Defektbildungsmechanismus liefern. Es könnte dadurch eventuell eine weitere Optimierung der Synthese in Hinsicht auf die Anzahl der gebildeten Defekte und somit der Effizienz ermöglicht werden.

## **7.2 Teil II**

#### **Konvertermaterialien:**

Von den zur Verfügung stehenden Konvertermaterialien  $Gd_2O_3$ ,  $GdBr_3$  sowie  $GdF_3$  schied  $Gd_2O_3$  aufgrund seiner oxidativen Wirkung auf das Europium-Ion aus.  $GdBr_3$  führte zur Bildung von  $F(F^-)$ -Zentren und erweist sich daher ebenfalls als ungeeignet. Ein optimales Verhältnis zwischen Konvertervolumen und Speicherleuchtstoffvolumen stellte sich bei beiden Herstellungsrouten bei einem Gehalt von 6Vol%  $GdF_3$  ein.

#### **Syntheseparameter:**

Die reproduzierbare Herstellung für die Weiterverarbeitung geeigneter Grünkörper konnte nur durch Zugabe eines stabilisierenden organischen Binders (PVB) bzw. durch Erhöhung der Temperatur während des Vorverdichtens erreicht werden. Für die Herstellungsrouten durch Zugabe eines Binders wiesen  $BaFBr:Eu^{2+}$  Pulver die über einen Fällungsprozess hergestellt wurden die geeignetsten Sintereigenschaften auf. Als idealer Pressdruck ergab sich bei uniaxialer Vorverdichtung eine einminütige Belastung von 500MPa. Für die Grünkörperherstellung über einen Warmpressprozess war eine vorherige Umsetzung von  $BaBr_2$ ,  $BaF_2$  und  $EuBr_3$  zu  $BaFBr$  nicht notwendig. Für diese Route konnten Grünkörper bei einem Druck von 21MPa, einer

Temperatur von 400°C und einer Pressdauer von 5h reproduzierbar synthetisiert werden. Bei einer Abkühlrate >50K/h traten thermische Spannungen auf die zu einem Versagen der Proben führten. Für den anschließenden Sinterprozess konnten für beide Routen bei einer Sintertemperatur von 850°C und einer Sinterdauer von 5h Proben mit Korndurchmessern von ca. 5µm und hoher PSL-Intensität hergestellt werden.

#### **Aktive Schichtdicke/Auflösung/DQE:**

Die Analyse einer keilförmigen Probe mit einem Konvertergehalt von 5Vol% ergab eine aktive Schichtdicke von 450µm. Die Auflösung keramischer Bildplatten konnte im Vergleich zu einem Foliensystem bei einem Kontrastschwellwert von 0,2 µm den Faktor zwei auf 23LP/mm verbessert werden. Die DQE der keramischen NIP fiel im Vergleich zur Folien-NIP mit 1,1% etwa um den Faktor vier niedriger aus. Hier wäre eine Verbesserung der DQE durch eine Prozessoptimierung in Hinsicht auf Verbesserung der Homogenität denkbar.

#### **Einfluss der Kornoberfläche:**

Bei dem Vergleich einer Pulverprobe, einer keramischen Probe und einer Folienprobe konnte der Kornoberfläche eine signifikante Rolle zugeschrieben werden. Durch die Passivierung mit einer organischen Schicht konnte die Sensitivität im Fall von Neutronenbestrahlung verdoppelt werden. Im Fall von Röntgenbestrahlung wurde in keramischen Proben eine im Vergleich zum Pulver um 2 Größenordnungen verbesserte PSL-Intensität beobachtet. Der dabei ablaufende Mechanismus wurde auf die Stabilisierung oberflächennaher Lochzentren zurückgeführt. Eine detaillierte Untersuchung dieses Stabilisierungsmechanismus stellt im Hinblick auf die Verbesserung Effizienz der Bildplatten eine sinnvolle Weiterführung der Experimente dar. Als Methode bietet sich dafür der im Laufe dieser Arbeit entwickelte Versuchsaufbau an, bei dem zur Defekterzeugung ein REM benutzt wurde.

#### **Simulation des Neutroneneinfangs durch Elektronenbeschuss:**

Durch den Beschuss von Proben mit Elektronen konnten nur oberflächennahe Bereiche aktiviert werden. Die dabei beobachteten PSL-Eigenschaften weichen deutlich von denen ab, die durch Neutronenbestrahlung im Bulk entstehen. Die Modifizierung eins mit einer Kathodolumineszenzeinheit ausgestatteten REMs stellt sich daher als geeignete Mittel heraus, um die Bildung oberflächennaher Defekte zu untersuchen, nicht aber die, die durch Bildung von Neutronenbestrahlung in tieferen Schichten entstehen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [ANT95] Antropov S. Yu., Yaryna V.P., Compound detector with selective sensitivity to intermediate neutrons, *Measurement Techniques* **Vol. 38 No. 1** (1995) 125
- [ATK90] Atkins Peter W., Physikalische Chemie VCH Verlagsgesellschaft ISBN:3-527-25913-9 (1990)
- [BAE87] Baetzold R.C., Atomistic simulation of defects in alkaline-earth fluorohalide crystals, *Physical Review B* **Vol 36 No. 17** (1987) 9182-9190
- [BAS94] Bastow T.J., Stuart S.N., McDugle W.G., Eachus R.S., Spaeth J.M., Oxygen impurities in x-ray storage phosphors BaFBr and BaFCl investigated by  $^{17}\text{O}$  NMR, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 8633-8644
- [BAT98] Batentschuk M., Fasbender R., Hackenschmied P., Li H., Thoms M., Winnacker A., On the role of nonstoichiometry on the photostimulated Luminescence in  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FBr:Eu}$ , *Radiation Measurements* **29 No. 3-4** (1998) 299-305
- [BEC79] Beck H.P., Die Verfeinerung der Kristallstrukturen von YbFCl, SmFCl, SrFBr und BaFBr, *Z. anorg. allg. Chem.* (1979) 73-81
- [BER77] Bernard W. Liebich, Nicollin D., Refinement of the PbFCl Types BaFI, BaFBr and CaFCl, *Acta Cryst.* **B 33** (1977) 2790-2794
- [BÜC93] Bücherl T., Rausch C., Seggern v. H., Quantitative measurements on thermal neutron detectors based on storage phosphors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **333** (1993) 502-506
- [CHE97] Chen Reuven, McKeever W.S., Stephen, Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, *World Scientific* (1997) ISBN 9810222955
- [DIE96] Dietze C., Hangleiter T., Willems P., Leblans P.J.R., Struye L., Spaeth J.-M., Photostimulation redshift for nonstoichiometric  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FBr:Eu}^{2+}$ , *Journal of Applied Physics* **80 No.2** (1996) 1074-1078
- [EAC91] Eachus R.S., McDugle W.G., Nuttall R.H.D., Olm M.T., Koschnick F.K., Hangleiter T., Spaeth J.-M., Radiation-produced electron and hole centres in oxygen-containing BaFBr: I EPR and ODEPR studies, *J.Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 9327-9338
- [EAC93] Eachus R.S., Koschnick F.K., Spaeth J.M., Nuttall R.H.D., McDugle W.G., Proc. Internat. Conf. Defects in Insulating Materials, Nordkirchen, Eds. O Kanert, Spaeth J.M., *World Scientific*, Singapore (1993) 267
- [EAC95] Eachus R.S., Nuttall R.H.D., Olm M.T., McDugle W.G., Koschnick F.K., Hangleiter T., Spaeth J.M., Oxygen defects in BaFBr and BaFCl, *Physical Review B* **25** (1995) 3941-3950
- [EMI01] EMID Version 1.4, <http://www3.ocn.ne.jp/~tttabata/emid/Welcome.htm>, (2001)
- [FAS98] Fasbender R., Speicherleuchtstoffschichten für die Röntgenmaterialanalytik, Dissertation, Erlangen (1998)
- [FOW68] Fowler W. Beall, Physics of color centers, *Academic Press* (1968)
- [FRI] analysette@22, Laser-Partikel-Sizer, Produktbeschreibung der Firma Fritsch GmbH, Idar-Oberstein



- [GRE78] Greenwood R.C., Reich C.W., Baader H.A., Koch H.R., Breitig D., Schult O.W.B., Fogelberg B., Bäcklin A., Mampe W., Egidy v.T., Schreckenbach K., Collective and two-quasiparticle states in  $^{158}\text{Gd}$  observed through study of radiative neutron capture in  $^{157}\text{Gd}$ , *Nuclear Physics* **A304** (1978) 327-428
- [GRO62] Groshev L.V., Demidov A.M., Ivanov V.A., Gamma-rays and conversion electrons from the  $(n,\gamma)$  reaction on Gadolinium, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR* **26** (1962) 1127-1146
- [HAC01] Hackenschmied P., Li H., Epelbaum E., Fasbender R., Batenschuk M., Winnacker A., Energy transfer in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FBr:Eu}$  storage phosphors as a function of Sr and Eu concentration, *Radiation Measurements* **33** (2001) 669-674
- [HAC02] Hackenschmied P., Funktion und Herstellung von Speicherleuchtstoffen für die digitale Röntgendiagnostik, Dissertation, Erlangen (2002)
- [HAN81] Handbook of Chemistry and Physics, 61<sup>st</sup> Edition, CRC Press, **B-82** (1980-1981)
- [HAN90] Hangleiter T., Koschnick F.K., Spaeth J.M., Nuttall R.H.D., Eachus R.S., Temperature dependence of the photostimulated luminescence of x-irradiated  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ , *Journal of Physics: Condensed Matter* **2** (1990) 6837-6846
- [HAR86] Harms A.A., Wyman D.R., Mathematics and Physics of Neutron Radiography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, ISBN 90-277-2191-2 (1986)
- [HAS96] Hasegawa K., Takahashi K., Kojima Y., et al., Tetradecahedral rare earth activated alkaline earth metal fluorohalide phosphor and radiation image storage panel, USPatent Nr. 5,534,191 (1996)
- [HER50] Herring C., Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena, *Journal of Applied Physics* **21** (1950) 301-303
- [ITO82] Itoh N., Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides, *Advanced Physics* **Vol. 31 No. 5**, (1982) 491-551
- [IWA91] Iwabuchi Y., Umemoto C., Takahashi K., Shinonoya S., Photostimulated luminescence process in  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  containing  $\text{F}(\text{Br}^-)$  and  $\text{F}(\text{F}^-)$  centers, *Journal of Luminescence* **48 & 49** (1991) 481-484
- [KAL97] Kalpana G., Palanivel B., Venkatasubramanian K., Rajagopalan M., A structural study on MFCI (M=Ca, Sr, Ba) and  $\text{BaFX}$  (X=Br, I), *Bull. Mater. Sci.* **20 No.4** (1997) 461-465
- [KLE95] Klee R.J., An x-ray diffraction study of  $(\text{Ba,Sr})\text{F}_{1+x}\text{Br}_{1-x}:\text{Eu}^{2+}$ , a new x-ray image receptor material, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) 2529-2533
- [KNO97] Knott R.B., Smith G.C., Watt G., Boldemann J.W., *Nuclear Instruments and Methods* **A 392** (1997) 62
- [KOL00] Êigene Voruntersuchungen, TU-Darmstadt, (2000)
- [KOS91] Koschnick F.K., Spaeth J.-M., Eachus R.S., McDugle W.G., Nuttall R.H.D., Experimental Evidence for the Aggregation of Photostimulable Centers in  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  Single Crystals by Cross Relaxation Spectroscopy, *Physical Review Letters* **Vol 67 No. 25** (1991) 3571-3574
- [KOS92] Koschnick F.K., Hangleiter T., Spaeth J.M., Eachus R.S., Structure and optical properties of two types of F-centre in  $\text{BaFBr}$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 3001-3013

- [KOS95] Koschnick F.K., Hangleiter T., Song S.K., Spaeth J.M., Optically detected magnetic resonance study of an oxygen-vacancy complex in BaFBr, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 6925-6937
- [KOSa91] Koschnick F.K., Magnetische Resonanzmethoden am Röntgenspeicherleuchtstoff BaFBr:Eu, Dissertation, Paderborn (1991)
- [MAT00] Mathematica 4.0, *Wolfram Research* (2000)
- [MEI91] Meijerink A., Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of some new x-ray storage phosphors, *Applied Physics* (1991) 626-636
- [MIC94] Michalowski L., Neue keramische Werkstoffe, *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH*, Stuttgart 1994, ISBN 3-342-00489-4 (1994)
- [MOL31] Mollwo E., *Nachr. Akad. Wiss.*, Göttingen **1** (1931) 97
- [NAT72] National Bureau of Standards, *Monograph 25 Sec. 10* (1972)
- [NEU92] Neutron News, **Vol.3 No.3** (1992) 29-37
- [PEU00] Peurrung A.J., Recent developments in neutron detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **443** (2000) 400-415
- [RAD95] Radzhabov E., Otroshok V., Optical spectra of oxygen defects in BaFCl and BaFBr crystals, *Journal of Physics and Chemistry in Solids* **Vol. 56** (1995) 1-7
- [RAU92] Rausch C., Bücherl T., Gähler R., Seggern v. H., Winnacker A., Recent developments in neutron detection, *Neutrons, X-Rays, and Gamma Rays* **1737** (1992) 255-263
- [RAU96] Rausch C., Detektoren für thermisch Neutronen mit hoher Ortsauflösung, Dissertation, Erlangen (1996)
- [ROL00] Schmechel R., persönliche Mitteilung (2000)
- [RÜT90] Rüter H.H., Seggern v. H., Reininger R., Saile V., Creation of Photostimulable Centers in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> Single Crystals by Vacuum-Ultraviolet Radiation, *Physical Review Letters* **65 No. 1** (1990) 2438-2441
- [SCH01] Schweizer S., Physics and Current Understanding of X-Ray Storage Phosphors, *phys. stat. sol. (a)* **187 No.2** (2001) 335-393
- [SCH03] Schlapp M., Entwicklung hocheffizienter gammainsensitiver Materialien und Bildplatten für Neutronen, Dissertation, Darmstadt (2003)
- [SCH90] Scharmann A., Tomandl G., Seggern v. H., Entwicklung von keramischen Röntgenspeicherleuchtstoffen, *Bundesministerium für Forschung und Technologie*, Forschungsbericht **03 M2707 5** (1990)
- [SCH96] Schweizer S., Willems P., Leblans P.J.R., Struye L., Spaeth J.-M., Electron traps in Ca<sup>2+</sup>- or Sr<sup>2+</sup> doped BaFBr:Eu<sup>2+</sup> x-ray storage phosphors, *Journal of Applied Physics* **79(8)** (1996) 4157-4165
- [SCH98] Schweizer S., Spaeth J.M., Oxygen centres in stoichiometric BaFBr and intrinsic hole centres in nonstoichiometric BaFBr, *Radiation Measurements* **Vol 29 No.3-4** (1998) 291-293
- [SCH99] Schweizer S., Spaeth J.M., New oxygen hole centres in the x-ray storage phosphor BaFBr, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 1723-1733

- [SEG88] Seggern v.H, Voigt T., Knüpfer W., Lange G., Physical model of photostimulated luminescence of x-ray irradiated BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, *Journal of Applied Physics* **Vol. 64 No. 3** (1988) 1405-1412
- [SEG89] Seggern v. H., X-ray storage phosphors: physical mechanism and application, *Cryst. Latt. Def and Amorph. Mat.* **18** (1989) 399-417
- [SEG94] Seggern v. H., Schwarzmichel K., Bücherl T., Rausch C., A new Position-Sensitive Detector (PSD) for thermal Neutrons, *Material Science Forum* **166-169** (1994) 276-261
- [SEG99] Seggern v. H., Photostimulable X-Ray Storage Phosphors: a Review of Present Understanding, *Brazilian Journal of Physics* **Vol. 29 No. 2** (1999) 254-267
- [SPA93] Spaeth J.M., Koschnick F.K., Eachus R.S., McDugle W.G., Nuttall R.H.D., Investigation of the storage phosphor BaFBr:Eu by multiple magnetic resonance techniques, *Nuclear Tracks Radiation Measurements* **Vol. 21 No.1** (1993) 73-79
- [STA92] Starick D., Gurvich A.M., Myagkova M.G., Rüdiger J., Brüser V., Herzog G., Preparative Effects on the Main Characteristics of BaFBr:Eu Storage Phosphors, *phys.stat.sol. (a)* **130** (1992) 163-168
- [TAK84] Takahashi K., Kohda K., Miyahara J., Mechanism of photostimulated Luminescence in BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X=Cl, Br) Phosphors, *Journal of Luminescence* **31 & 32** (1984) 266-268
- [TAK85] Takahashi K., Miyahara J., Shibahara Y., Photostimulated Luminescence (PSL) and Color Centers in BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X=Cl, Br, I) Phosphors, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technologie* (1985) 1492-1494
- [TAZ99] Tazaki S., Neriishi K., Takahashi N., Etoh M., Karasawa Y., Kumazawa S., Niimura N., Development of a new type of imaging plate for neutron detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **424** (1999) 20-25
- [THO91] Thoms M., Der Mechanismus der photostimulierten Lumineszenz und die Identifizierung von röntgengeschaffenen Defektzentren in den Speicherleuchtstoffen RbJ, RbBr und BaFBr, Dissertation, Erlangen (1991)
- [THO97] Thoms M., Lehmann M.S., Wilkinson C., The optimization of the neutron sensitivity of image plates, *Nuclear Instruments and Methods* **A384** (1997) 457-462
- [THOa97] Thoms M., Image properties of polycrystalline storage films, *Applied Optics*, **35 No. 19** (1997) 3702-3714
- [XCO03] XCOM: Photon Cross Sections Database (<http://physics.nist.gov>)
- [XCO90] XCOM: Photon Cross section database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM), <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html> (1990)
- [ZIM00] Zimmermann J., persönliche Mitteilung (2000)

## **Danksagung**

Abschließend möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt...

...Hr. Prof. Dr. Heinz v. Seggern, der es mir ermöglichte, in seinem Fachgebiet zu promovieren und immer zahlreiche Anregungen und Ideen parat hatte.

...Hr. Prof. Dr. Hartmut Fuess, für die Übernahme des Korreferats.

...meinen Betreuern während dieser Arbeit: Herrn Dr. Roland Schmechel, der stets ein offenes Ohr für Probleme jeglicher Art hatte und immer wieder durch konstruktive Diskussionen zu dieser Arbeit beitrug, sowie Herrn Dr. Enver Bulur, durch dessen Diskussionsbereitschaft und unermüdlichen Einsatz einige sehr wichtige Versuchsaufbauten entstanden sind.

...Herrn Dr. Anton Graf, Herrn Dr. Jens Klenke sowie Herrn Dr. Sergej Danilkin für die sehr kollegiale und hilfsbereite Unterstützung während der Messaufenthalte im HMI in Berlin.

...den Technikern des Fachgebietes, Frau Sabine Hesse und Herrn Bernd Stoll, ohne deren motivierten Einsatz und tatkräftige Unterstützung viele Teile dieser Arbeit nicht entstanden wären.

...meinen beiden Kollegen, Herrn Michael Schlapp und Herrn Jörg Zimmermann, mit denen ich mir während dieser Arbeit das Büro teilte und die mir in dieser Zeit mehr als nur gute Kollegen geworden sind.

...allen weiteren Mitarbeitern des Fachgebietes Elektronische Materialeigenschaften die mir stets mit Rat und Tat beiseite standen.

...meiner Schwester Birgit Kolb, Frau Bettina Staubitz und Herrn Dr. Frank Hönack für die Korrektur des Manuskripts.

...allen weiteren Mitarbeitern des Fachbereichs Materialwissenschaft, die mich während meiner Arbeit bei instrumentellen Messungen und Analysen unterstützt haben.

...sowie meiner Familie, die mir während dieser Zeit die bestmögliche Unterstützung zu Teil werden ließ.

Robert Kolb  
Buchenweg 31  
64807 Dieburg

Dieburg, 11.05.03

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln durchgeführt habe.

# Lebenslauf



## persönliche Daten:

Geburtstag: 24.07.1973  
Geburtsort: Groß-Umstadt  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Religion: katholisch  
Eltern: Roland Kolb / Wagenmeister DB-AG  
Maria Kolb geb. Schneider / Einzelhandelskauffrau  
Geschwister: Birgit Kolb (Physiotherapeutin)  
Stephan Kolb (Schüler)

## Schulbildung:

1979-1983 Grundschule (Friedensschule / Groß-Zimmern)  
1983-1985 Förderstufe (Albert-Schweizer-Schule / Groß-Zimmern)  
1985-1989 Gymnasium (Goetheschule / Dieburg)  
1989-1992 Oberstufe (Alfred-Delp-Schule / Dieburg)  
Abschluss: Abitur  
1994-1999 Studium Materialwissenschaft (TU-Darmstadt)  
Abschluss: Diplom  
**Thema: Einfluss der Syntheseparameter auf die optischen Eigenschaften des Röntgenspeicherleuchtstoffes BaFBr:Eu<sup>2+</sup>**  
1999-2003 Promotion (TU-Darmstadt)  
Abschluss: Promotion  
**Thema: Synthese und Eigenschaften keramischer Neutronenbildplatten auf der Basis von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> und Gd-Verbindungen**